N° d'ordre
89

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean HALADJIAN
Ingénieur-Chimiste U.A.M.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude Physico-Chimique (conductimétrique, électrométrique et thermogravimétrique) des acides et des sels potassiques isopolyboriques et isopolygermaniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Octobre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. E. CALVET — *Président*

G. CARPENI, Y. DOUCET — *Examinateurs*

1960

N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean HALADJIAN
Ingénieur-Chimiste U.A.M.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude Physico-Chimique (conductimétrique, électrométrique et thermogravimétrique) des acides et des sels potassiques isopolyboriques et isopolygermaniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1960 devant la Commission d'Examen

MM. E. CALVET *Président*

G. CARPENI
Y. DOUCET } *Examinateurs*

UNIVERSITÉ D'AIX - MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur : M. F. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques
(14 Juin 1940)

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, J. PERES, G. PETIT, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT

Doyen : P. ROUARD Assesseur : P. CHOUX

Secrétaire Principal : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM.	G. CORROY	Géologie et Minéralogie	J. M. PERES	Océanographie biologique
	P. CHOUX	Botanique générale		
	R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale	G. CARPENI	Chimie M. P. C.
	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides	C. JAUSSERAN	Physique M. P. C.
			R. MOLINIER	Biologie végétale
	P. ROUARD	Physique générale	Y. DOUCET	Physique M. P. C.
	P. DESNUELLE	Chimie biologique	J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	M. ABELOOS	Zoologie générale		
	R. MERIGOUX	Physique industrielle	P. COTTON	Electronique
	P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral	J. METZGER	Chimie S. P. C. N.
			J. TIMON-DAVID	Biologie animale S. P. C. N.
	E. CALVET	Chimie générale		
	C. FEHRENBACH	Astronomie	L. FOURES	Mathématiques
	A. FAVRE	Mécanique statistique de l'atmosphère	D. MALE	Physique
			G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	H. CABANNES	Mécanique rationnelle		
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle	M. NAUDET	Chimie des corps gras
			F. NAHON	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	C. GOUVERNET	Géologie appliquée	A. JULG	Chimie théorique
	L. SAVIDAN	Chimie P. C. B.	J. PAILLARD	Psycho-physiologie
	D. KASTLER	Physique théorique	P. PESTEIL	Physique P. C. B.
Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides	S. WACHS	Mathématiques générales (Institut de Nice)
MM.	R. AMAR	Biologie animale P.C.B.		
	P. BOUSQUET	Physique S. P. C. N.	J. CHOUTEAU	Physiologie animale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	A. VISCONTI	Physique théorique	Mme	M. L. FURNESTIN	Biologie animale
	J. LEFEBVRE	Chimie M. P. C.	MM.	M. BERTRAND	Chimie S. P. C. N.
	L. DEVEZE	Biologie marine		J. TROMPETTE	Physique S. P. C. N.
Mme	S. TAXY	Géologie historique		R. MONIER	Chimie biologique
M. M.	BLANCHARD	Mathématiques générales			

CHARGES DE CONFERENCES

MM.	P. BENOIT	Physiologie		F. BOREL	Mathématiques
	B. GOUZON	Physiologie	Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie
	J. MORIN	Neurophysiologie	MM.	M. BEZAGUET	Chimie
	V. CHARLIER de CHILLY	Mathématiques		MOLINIER Roger	Biologie végétale
				J. RICARD	Physiologie végétale
	L. GAFFIER	Botanique	Mme	D. SCHACHTER	Ecologie terrestre et limnique
Mlle	H. GAVINI	Psycho-physiologie			
MM.	P. JEAN	Physique	Mlle	R. CHANDEBOIS	Biologie générale
	J. SENEZ	Chimie biologique	Mme	MATTEI	Botanique
Mme	M. COTTON	Mathématiques	Mlle	LAGARDE	Chimie générale
MM.	J. BLANC	Géologie	Mlle	F. CATZIGRAS	Géologie
	H. GASTAUT	Neurophysiologie			

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A TOUS LES MIENS

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. le Professeur G. CARPENI.

Nous sommes heureux d'adresser notre vive et profonde gratitude à M. le Professeur G. CARPENI, pour les précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous n'aurions garde d'oublier combien nous lui devons pour notre formation scientifique. Nous le prions de trouver ici l'assurance de notre fidèle attachement.

Nous exprimons notre reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique qui a permis la réalisation matérielle de ce travail.

Enfin nous ne saurions oublier tous nos collègues de laboratoire avec lesquels nous avons très amicalement collaboré, et nous remercions bien cordialement M. G. PERINET pour son dévouement dans l'exécution de spectres de rayons X.

Nous tenons à assurer de notre vive gratitude M. le Professeur E. CALVET et M. le Professeur Y. DOUCET qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse.

NOTATIONS UTILISÉES

c : concentration (nombre de mole par l de solution).

E : potentiel électrique (mV).

K : constante apparente de dissociation.

K_c ou K_1 : constante de dissociation d'un acide monomère.

K_n^*: constante de dissociation globale d'un acide n fois condensé.

k_c : constante de condensation.

Log et log : logarithmes népérien et décimal.

m : nombre de mole dans 1 000 g de solvant.

M : nombre de mole dans 1 l de solution.

n : degré de condensation.

$p_{(H_2O)}$: pression partielle de vapeur d'eau.

$P_{(H_2O)}$: tension de dissociation de vapeur d'eau.

t : temps

T : température en degrés Celsius (sauf spécification contraire).

V : volume contenant une mole.

z : degré de basicité.

α: degré de dissociation.

$\varkappa$: conductivité ($\Omega^{-1} cm^{-1}$).

λ_i: conductivité ionique équivalente à dilution infinie de l'espèce ionique i ($\Omega^{-1} cm^2 eq^{-1}$).

Λ_∞: conductivité équivalente à dilution infinie ($\Omega^{-1} cm^2 éq^{-1}$).

INTRODUCTION

L'acide borique H_3BO_3, qui dérive de l'élément bore trivalent, et l'acide germanique H_4GeO_4, qui dérive de l'élément germanium tétravalent, présentent des propriétés physico-chimiques assez analogues. Le premier existe à l'état solide sous forme de belles écailles nacrées cristallisant dans le système triclinique. Le second, l'acide germanique, comme son homologue l'acide carbonique, n'a jamais pu être isolé à l'état pur ; on connaît toutefois son anhydride, l'oxyde germanique GeO_2, qui donne avec l'eau des solutions d'acide germanique, susceptibles d'être neutralisées par des bases.

Les acides borique et germanique sont tous deux des acides faibles que l'on peut considérer pratiquement comme monobasiques ; soit Me un métal alcalin, les sels neutres correspondants sont les suivants : l'orthoborate MeH_2BO_3 ou métaborate $MeBO_2$ à une molécule d'eau près, et l'orthogermanate MeH_3GeO_4, écrit parfois sous la forme métagermanate $MeHGeO_3$. Entre ces deux extrêmes, l'acide pur et le sel neutre, il existe des sels acides plus ou moins condensés (1).

L'étude des phénomènes de condensation dans les systèmes borique et germanique a déjà fait l'objet de nombreuses recherches.

En 1896 Kahlenberg et Schreiner émettent pour la première fois l'hypothèse d'une condensation de l'acide borique (35). Ils observent dans les solutions assez concentrées de borax un abaissement cryométrique trop faible par rapport à celui qu'on aurait pu escompter en supposant les particules boriques sous la forme monomère. Ils montrent d'autre part l'unicité de l'équilibre en solution dans le système borique quel que soit le mélange initial utilisé. En 1926 Kolthoff (37), à la suite de mesures conductimétriques sur des solutions concentrées d'acide borique pur, explique l'accroissement anormal de la conductivité équivalente avec la concentration, par la formation d'acide tétraborique $H_2B_4O_7$ plus dissocié que le monomère H_3BO_3. Thygesen confirme en 1938 ces derniers résultats conductimétriques et adopte le même point de vue que son prédécesseur (65), à savoir une condensation de l'acide borique en acide tétraborique dans les solutions concentrées, suivant l'équation :

$$2\ BO_2^- + 2\ HBO_2 \rightleftharpoons B_4O_7^{2-} + H_2O$$

En vertu de la loi d'action de masse, l'acide tétraborique serait dégradé en acide borique par dilution avec de l'eau. L'application de la méthode cryométrique n'a pu cependant confirmer les résultats acquis précédemment. Menzel et Schulz

---

(1) On connaît de nombreux exemples de condensation en chimie minérale ; parmi les plus étudiés, citons les chromates, les vanadates, les molybdates, les tungstates, etc.

(44-46), en effectuant des mesures cryoscopiques sur des solutions de H_3BO_3 et de borate neutre $NaBO_2$, trouvent des abaissements moléculaires normaux, même pour les solutions les plus concentrées (0,358 M pour H_3BO_3 et 2 M pour $NaBO_2$). Doucet et Rollin (20), opérant au point de transition du Na_2SO_4. 10 H_2O, obtiennent en 1948 des résultats analogues.

D'après Souchay et Lourijsen-Teyssedre, la condensation se produit par alcalinisation de l'acide borique. En utilisant les trois méthodes différentes telles que la cryométrie en milieu salin, les mesures de coefficients de partage entre eau et alcool octylique, ainsi que les mesures de pH à dilution variable, ils montrent que le degré de condensation passe par un maximum quand l'acide borique est neutralisé à 37 %. A la suite de leurs calculs ils concluent à l'existence d'ions tétraboriques $B_4O_7^{2-}$ et pentaboriques $B_5O_8^-$ (41-57-58-59-60). En appliquant la méthode de la surface potentiométrique (40), Lefebvre admet aussi la formation de plusieurs espèces condensées : ions diboriques, tétraboriques et pentaboriques.

En se basant sur l'existence d'un point isohydrique (1) dans le système borique, Carpéni a un tout autre point de vue (9-12-13-14). D'après lui, les équilibres électrolytiques ne sont pas susceptibles de tant de complexité, et il montre que l'on peut tout aussi bien expliquer les phénomènes observés dans les solutions boriques par l'hypothèse simple de l'existence de deux espèces seulement: l'acide monomère H_3BO_3 et l'acide condensé $H_3B_5O_9$ en équilibre suivant la réaction de condensation-dégradation :

$$5\ H_3BO_3 \rightleftharpoons H_3B_5O_9 + 6\ H_2O$$

Par contre, en utilisant toujours les mesures de pH, mais avec des interprétations différentes, Edwards (21), puis Sillen et coll. (32) admettent l'existence de triborates.

Ce bref aperçu bibliographique donne une idée de la complexité du problème et de la diversité des opinions.

Le système germanique a fait aussi l'objet de nombreuses recherches. Si les déterminations cryoscopiques, faites par Roth et Schwarz (53) conduisent à des molécules non condensées, par contre les mesures ultérieures, par diffusion, de Schwarz et Huf (56) permettent des conclusions plus nuancées : c'est ainsi qu'entre $5,2 < pH < 8,4$, les molécules seraient condensées sous forme d'acide pentagermanique $H_2Ge_5O_{11}$.

La question a été reprise en 1948 par Carpéni et Tchakirian (6-8-11), en appliquant la méthode électrométrique à l'analyse physico-chimique des solutions aqueuses d'acide germanique. Là aussi la mise en évidence d'un point isohydrique, amène Carpéni à envisager l'existence d'un équilibre de condensation-décondensation unique entre deux constituants : la forme monomère H_4GeO_4 et la forme condensée $H_2Ge_5O_{11}$. Plus tard, Souchay et Teyssedre (58-59-60), en utilisant la méthode des pH, mais avec un point de vue différent de celui de Carpéni, aboutissent à la même conclusion. En 1954 Everest et Salmon (22), au moyen de la méthode des échangeurs d'ions, corroborent les résultats acquis précédemment.

Cependant, peu de temps après, Nowotny et Wittmann (48-49-50), en étudiant la structure des polygermanates alcalins solides par la diffraction des rayons X, déterminent dans la constitution de ces sels, le groupement heptagermanique $HGe_7O_{16}^{3-}$. Utilisant ce résultat obtenu dans le domaine du solide, ils

(1) Le point isohydrique est le point de concours des courbes de titrage pH = f([HA], x), où [HA] représente la concentration initiale en acide, et x, le taux de salification, c'est-à-dire le rapport des concentrations de la base ajoutée et de l'acide total.

mettent en doute l'existence de l'acide pentagermanique en solution aqueuse ainsi que celle du sel solide qui en dérive, le pentagermanate potassique $K_2Ge_5O_{11}$. aq. . On peut se demander à quel point est légitime une extension des résultats obtenus dans le domaine du solide au domaine des solutions. D'ailleurs des recherches récentes effectuées dans notre laboratoire (17), confirment l'hypothèse de Carpéni sur la formation d'acide pentagermanique en solution aqueuse, ainsi que l'existence du pentagermanate potassique.

En analysant de près tous ces différents travaux, aussi bien sur l'acide borique que sur l'acide germanique, nous constatons surtout que l'on n'a pas encore trouvé de méthode vraiment efficace pour déterminer sans ambiguïté la nature des espèces condensées en solution.

Nous avons abordé le problème de la condensation des acides borique et germanique à l'aide des méthodes conductimétrique et électrométrique, en nous limitant aux solutions aqueuses des acides purs. La méthode conductimétrique nous permet de vérifier d'une part si la loi de dilution d'Ostwald s'applique, et de calculer d'autre part la constante de dissociation de l'acide. Des variations de structure de l'acide peuvent être décelées par des variations de cette constante. La méthode électrométrique présente de nombreux avantages sur la méthode conductimétrique :

1°) Les mesures sont moins sensibles à la présence d'impuretés contenues dans l'eau.

2°) Il est possible d'effectuer la dilution en milieu de force ionique constante, avec différents sels neutres.

3°) L'interprétation théorique des courbes pH = f(log V), V étant le volume molaire, est plus aisée. Un calcul simple permet en effet de prévoir dans le cas d'un acide faible une dérivée $\partial pH/\partial \log V = 0,5$. Cette dérivée peut atteindre la valeur maxima de 1 quand l'acide est entièrement dissocié, c'est-à-dire si l'on se trouve en présence soit d'un acide fort, soit d'un acide de force moyenne suffisamment dilué. Les changements de structure de l'acide pourront être mis en évidence par des anomalies dans la valeur de la dérivée $\partial pH/\partial \log V$.

Nous avons voulu compléter ces recherches sur les solutions aqueuses, par une étude thermogravimétrique et densimétrique de l'acide borique, de l'oxyde de germanium hydraté ainsi que des isopolyborates et isopolygermanates potassiques. L'existence de sels condensés solides n'implique pas forcément que les acides condensés correspondants existent en solution. Il est à craindre que maints auteurs se soient laissés influencer plus ou moins dans leurs interprétations des phénomènes en solution par les connaissances sur les composés solides. Nous pensons néanmoins qu'une comparaison critique des résultats obtenus dans les deux domaines, - solide et solution, - ne peut être que fructueuse, et il vaut la peine de la faire.

CHAPITRE PREMIER

PRODUITS ET TECHNIQUES

I - PRODUITS

1°) Eau de "conductivité".

Toutes les opérations effectuées, que ce soit la préparation de produits purs par recristallisation, la mesure de conductivité ou de pH par dilution, exigent l'emploi d'une eau de grande pureté. L'eau bidistillée du laboratoire, de conductivité égale à $2.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à 25°C s'est révélée de qualité médiocre pour notre usage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une eau déminéralisée par permutation à travers une colonne "Démino" : l'eau fournie présentait une conductivité de $0,2.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ environ à 25°C.

2°) Acide borique H_3BO_3.

L'analyse électrométrique nous a permis de déceler dans le produit Prolabo "R. P." environ 0,01 % de borate alcalin. Cette fraction d'impureté, en apparence négligeable, pouvait retentir assez fortement, comme on peut le vérifier par le calcul, sur les résultats électrométriques (écarts pouvant atteindre 0,3 pH). Nous avons donc été amenés à purifier l'acide borique "R. P." par trois recristallisations successives, en utilisant de l'eau de "conductivité" et des vases en quartz.

La solution saturée de H_3BO_3 à 25°C, soit dans l'eau pure, soit dans des solutions de KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M, est titrée électrométriquement par la potasse 1,25 N en présence d'un peu de mannite.

3°) Solutions concentrées d'acide germanique.

Nous avons utilisé de l'oxyde de germanium "pur" de la société "Vieille Montagne". L'analyse électrométrique (1) d'une solution de cet oxyde nous a montré que ce dernier renfermait des traces d'acide chlorhydrique adsorbé (2), environ 0,5 %, qu'il fallait à tout prix éliminer. Cet oxyde renfermait d'autre part

---

(1) Les analyses, effectuées au moyen de trois méthodes différentes, - titrage conductimétrique avec NO_3Ag, titrages potentiométriques avec électrode Ag-AgCl d'une part, électrode H d'autre part, - conduisaient au même résultat.

(2) L'origine de cet acide est sans doute due au mode de préparation de GeO_2 : pour isoler le germanium des autres éléments, on passe en général par l'intermédiaire de son tétrachlorure $GeCl_4$, facile à séparer des autres chlorures par distillation (19). Par action de l'eau, le tétrachlorure $GeCl_4$ est hydrolysé, et on sèche au four le dépôt pulvérulent de GeO_2.

1 à 2 % d'une variété insoluble (1) de GeO_2 qui restait en suspension en donnant des solutions colloïdales. Ces deux inconvénients sont supprimés par fusion de l'oxyde de germanium du commerce entre 1 200 et 1 300°C en creuset de platine : HCl volatil s'élimine et la variété insoluble se transforme entièrement en variété soluble.

La dissolution de l'oxyde de germanium dans l'eau est effectuée à chaud (2), dans un ballon de quartz. Quoiqu'assez soluble, l'oxyde se dissout cependant très lentement. L'une des particularités propres aux solutions d'acide germanique est leur aptitude à rester facilement en sursaturation. Etant donné que nos recherches étaient surtout orientées vers l'étude de la condensation en solution aqueuse, laquelle devient surtout notable en solution concentrée, à la limite de la précipitation, nous avons mis à profit ces phénomènes de sursaturation pour obtenir des solutions aussi concentrées que possible. On préparait donc des solutions de GeO_2 saturées vers 100°C, titrant environ 0,12 M ; par refroidissement celles-ci restaient en sursaturation, et se conservaient limpides (pas d'effet Tyndall) pendant plusieurs mois dans des récipients en quartz (3). Il était possible par évaporation de la solution germanique 0,12 M, d'augmenter sa concentration, jusqu'à 0,18 M par exemple ; malheureusement ces dernières solutions, instables, se troublaient assez vite.

Pour le dosage des solutions germaniques, nous avons utilisé la méthode de Tchakirian (63), qui consiste à effectuer le titrage par la potasse en présence de mannite. En effectuant cette analyse par potentiométrie avec électrode de verre, on pouvait obtenir une précision de 0,5 %.

4°) Chlorure de potassium et perchlorate de sodium.

Pour effectuer les dilutions à force ionique constante, nous avons eu besoin de sels parfaitement neutres. Il nous a ainsi fallu purifier par recristallisation, le chlorure de potassium "R. P." du commerce, lequel renfermait environ 0,0015 % de carbonate ou bicarbonate alcalin, quantité trés préjudiciable à l'exactitude de nos mesures. Par recristallisation (en utilisant la différence de solubilité à chaud et à froid), le taux de cette impureté était abaissé à une valeur inférieure à 0,0001 %.

Le perchlorate de sodium "pur" des laboratoires du "Bois de Boulogne", renfermant environ 0,004 % d'acide libre a dû aussi être purifié. Le perchlorate neutre (moins de 0,0001 % d'acide libre) a été obtenu par recristallisation dans des récipients en quartz, à partir de solutions de ce sel préalablement neutralisées avec de la soude jusqu'à un pH compris entre 6 et 7.

---

(1) Il existe, outre l'oxyde vitreux amorphe, deux variétés allotropiques de GeO_2 (24-26) :
a) La forme hexagonale, isomorphe du quartz, est soluble dans l'eau. Cette variété peut être obtenue par hydrolyse de $GeCl_4$, ou par fusion de l'oxyde GeO_2 insoluble.
b) La forme quadratique, isomorphe du rutile, insoluble dans l'eau, serait la variété stable aux basses températures. Müller et Blank (47), ont montré que par chauffage de la variété soluble de GeO_2, une partie se transformait en la forme insoluble, la proportion de cette dernière étant variable suivant les conditions de chauffage. Nous voyons ainsi que la présence de la fraction de GeO_2 insoluble dans le produit commercial proviendrait du chauffage de l'oxyde.

(2) L'oxyde GeO_2 est plus soluble à chaud (environ 12 g/l à 100°C) qu'à froid (environ 4 g/l vers 25°C).

(3) Dans les vases en pyrex, l'oxyde GeO_2 se déposait lentement à partir de la solution, sur toute la surface mouillée du vase.

II - TECHNIQUES

A - CONDUCTIMETRIE -

1°) Technique et appareillage.

Les mesures de conductivité des acides sont effectuées à 25 ± 0,05°C, au moyen d'un bain thermostatique dont la température est réglée au 1/20 de degré par un thermomètre à contact Vertex.

Nous pouvons voir sur la figure 1 le schéma du montage utilisé. Le vase à dilution est muni de quatre tubulures rodées sur lesquelles viennent s'adapter :

- Un thermomètre de précision gradué au 1/10 de degré.
- Une cellule à conductivité.
- Une arrivée et une sortie d'air décarbonaté (1).
- Une arrivée d'eau de la burette, et une sortie de la solution diluée vers la pipette (1).

L'agitation est effectuée d'une part à l'aide d'un agitateur magnétique, d'autre part par le barbotage de l'air décarbonaté.

La cellule de conductivité est étalonnée à l'aide de solutions de chlorure de potassium "R.P.", suivant les données de l'"International Critical Tables" (33). La constante de la cellule est déterminée, pour une position et une orientation bien déterminées du thermomètre et de la cellule.

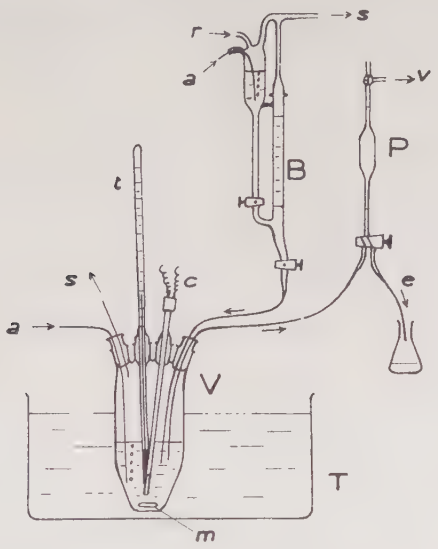


Figure 1 - Schéma du montage expérimental pour les mesures de conductimétrie.
a : arrivée d'air décarbonaté - B : burette - c : cellule à conductivité - e : évacuation de l'excès de solution - m : agitateur magnétique - P : pipette à deux traits - r : alimentation du réservoir de la burette - s : sortie d'air décarbonaté - t : thermomètre - T : thermostat - v : aspiration par le vide - V : vase à dilution.

---

(1) L'emploi de tubes de polythène, faciles à travailler, permet une certaine souplesse au montage.

Pour éviter une contamination des solutions par le gaz carbonique de l'atmosphère, un courant d'air décarbonaté par passage à travers des solutions concentrées de soude (barbotage à travers des plaques de verre fritté) puis d'eau très pure, circulait d'une manière continue dans le vase à dilution ainsi que dans le réservoir de la burette.

Notre montage expérimental permet d'effectuer la dilution d'une manière continue, à l'abri de l'atmosphère ambiante, en la poursuivant aussi loin que nous le désirons : un volume déterminé, 10 cm^3 par exemple, de solution, est dilué jusqu'à deux fois au moyen de la burette de précision B, au 1/20 de cm^3. On ramène la solution au volume initial, en extrayant exactement 10 cm^3 au moyen de la pipette jaugée P ; la pipette elle même est vidée à l'extérieur, jusqu'au trait inférieur, au moyen d'un robinet à trois voies. Après cette extraction, il n'y a plus qu'à recommencer une deuxième opération de dilution comme précédemment, sur les 10 cm^3 de solution restante : après n opérations semblables, la solution est diluée 2^n fois.

Nous avons utilisé pour nos mesures un conductimètre "Wissenschaftlich-Technische Werkstätten", permettant d'obtenir une précision du 1/500 au 1/1000 suivant le cas.

2°) Vérification de la technique sur deux exemples d'acides connus.

Avant d'aborder les problèmes particuliers des acides borique et germanique, il était bon de s'assurer de la validité de la méthode et du montage expérimental employés, en effectuant quelques tests sur des acides simples et bien connus : l'acide chlorhydrique comme exemple d'acide fort, et l'acide acétique comme exemple d'acide faible. Ces essais préliminaires ont permis de nous guider sur les améliorations à apporter au montage, et à délimiter le domaine d'application de la méthode.

a) Dilution d'acide chlorhydrique.

Nous avons porté sur la figure 2 la variation de la conductivité équivalente $\Lambda_v = \frac{\varkappa}{c} \cdot 10^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration initiale $c_o = 1,386 . 10^{-2}$N en fonction de $\sqrt{c}$. Nous retrouvons bien (1) jusqu'à des concentrations de 3.10^{-5}N la droite expérimentale obtenue par Kohlrausch, et conforme à l'équation de Debye-Hückel-Onsager (38 a) :

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - (0,2289\ \Lambda_\infty + 60,21)\ \sqrt{c}$$

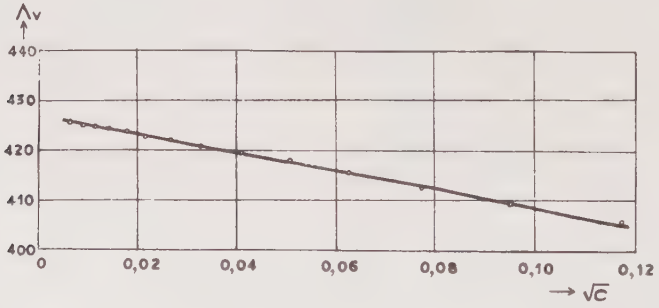


Figure 2 - Conductivité équivalente de l'acide chlorhydrique à 25°C.

---

(1) Pour les très faibles dilutions, nous avons tenu compte de la conductivité propre de l'eau, en la retranchant de la conductivité totale fournie par la mesure.

L'extrapolation pour c = 0, conduit à la valeur de la conductivité équivalente pour une dilution infinie, Λ_∞ = 427 $\Omega^{-1} cm^2 eq^{-1}$, c'est-à-dire la valeur trouvée dans la littérature, 426,16 (38 b), dans les limites de la précision expérimentale.

b) Dilution d'acide acétique.

L'acide acétique étant un acide faible, on obtient (cf. fig. 3) une courbe $\Lambda_v = f(\sqrt{c})$ d'allure hyperbolique. En utilisant la valeur de la conductivité équivalente à dilution infinie Λ_∞= 390,71 de la littérature (38 b), nous avons calculé la constante de dissociation de l'acide acétique, d'après la relation approchée $K_c = \frac{\Lambda_v^2 c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v)}$, dans laquelle on ne tient pas compte de l'interaction ionique. Nous voyons sur la figure 3 que la valeur de K_c se maintient assez bien pour toute la dilution ; pour une dilution infinie elle tend vers 1,76. 10^{-5}, conforme aux données de la littérature (38 b).

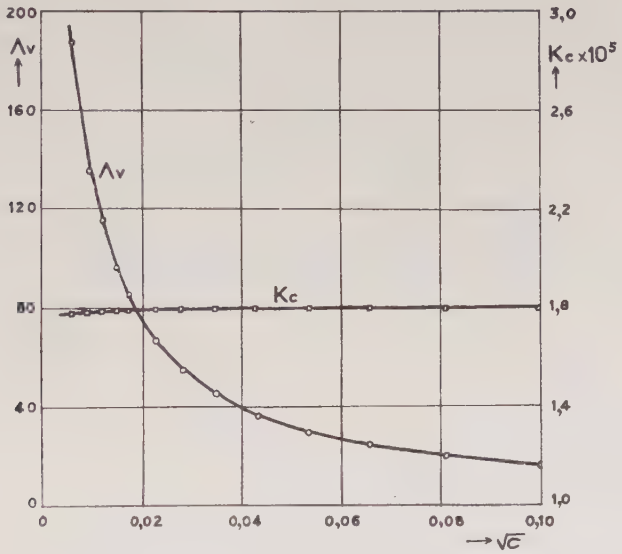


Figure 3 - Conductivité équivalente et constante de dissociation de l'acide acétique à 25°C.

On peut aussi utiliser une autre représentation, plus suggestive, de la variation de la conductivité de l'acide en fonction de la dilution (1). Soit α le degré de dissociation de l'acide ; on a la relation classique $\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K_c$. En supposant $\alpha \ll 1$, nous aurons la formule approchée :

$$K_c = \alpha^2 c \simeq \left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2 c$$

d'où l'on tire :

$$\log \Lambda_v = 0,5 \log K_c \Lambda_\infty^2 - 0,5 \log c = a + 0,5 \log V$$

---

(1) Nous verrons par la suite, l'intérêt de cette représentation dans l'étude de la formation d'ions complexes en solution.

en prenant au lieu de la concentration la dilution $V = \frac{1}{c}$, et en posant $0,5 \log K_c \Lambda_\infty^2 = a = C^{te}$. Ainsi dans le cas d'un acide faible, on obtient la relation simple :

$$\frac{\partial \log \Lambda_v}{\partial \log V} = 0,5$$

C'est bien ce que l'on observe sur la figure 4, dans le cas de l'acide acétique, du moins tant que la solution n'est pas trop diluée. Quand la dilution devient trop grande, l'hypothèse $\alpha \ll 1$ n'est plus vérifiée, c'est pourquoi on obtient des pentes $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V} < 0,5$. On peut prévoir d'ailleurs que pour une dilution infinie, $\log \Lambda_v$ doit tendre asymptotiquement vers $\log \Lambda_\infty = 2,592$.

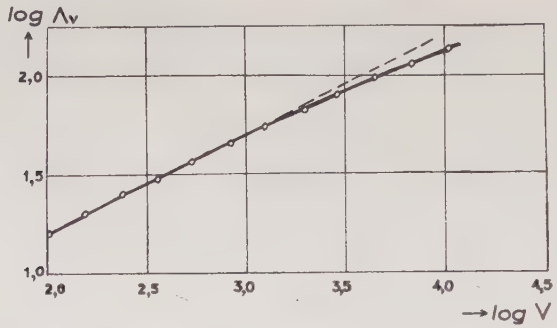


Figure 4 - Conductivité équivalente de l'acide acétique à 25°C.

B - ELECTROMETRIE -

1°) Montage expérimental.

Pour la mesure du pH, nous mesurons la force électromotrice d'une pile "avec transport" du type :

$$Pt \left| H_2 \text{ (1 atm.), solution} \right\| \begin{array}{l}\text{siphon : agar} \\ \text{sat. en KCl} \\ \text{et } Hg_2Cl_2\end{array} \left\| \begin{array}{l}\text{sol. sat.} \\ \text{+ crist.} \\ \text{KCl et } Hg_2Cl_2\end{array} \right| Hg$$

Nos mesures sont effectuées à température constante, dans un thermostat réglé automatiquement à 25 ± 0,05°C. Le pH est déterminé simultanément avec deux électrodes à hydrogène (1) et une électrode de verre. Le schéma du montage expérimental utilisé est indiqué sur la figure 5. La solution à étudier se trouve dans un vase de forme tronconique, à fond plat, muni de cinq tubulures à sa partie supérieure pour recevoir : les deux électrodes à hydrogène, l'électrode de verre, le siphon d'agar-agar, le tube d'écoulement de l'eau de la burette ainsi que le tube d'extraction par la pipette (2). L'hydrogène utilisé est décarbonaté

---

(1) L'identité des potentiels aux deux électrodes à hydrogène peut être une preuve de leur bon fonctionnement.

(2) Nous avons utilisé le même montage de dilution que pour les mesures conductimétriques.

par passage à travers de la soude concentrée et lavé avec de l'eau pure. Une partie de cet hydrogène purifié sert à dégazer l'eau de la burette et à la saturer en hydrogène, l'autre partie, envoyée dans le vase, sert à la mesure du pH de la solution, tout en la préservant d'une contamination par entrée d'air extérieur.

Au début, l'électrode à hydrogène est lente à se mettre en équilibre (environ une demi-heure), par la suite les potentiels se stabilisent plus vite (5 à 10 minutes).

L'instrument de mesure utilisé est un pH-mètre Jouan, à trèfle cathodique, offrant une précision de 1 mV environ.

2°) Mesure et calcul du pH.

La force électromotrice E de la pile citée peut être considérée comme la somme algébrique des potentiels partiels existant aux discontinuités de la chaîne ; dans la convention européenne (1), cela s'écrira :

$$E = - E_h \pm (E_j + E_{j'}) + E_c$$

avec E_h = potentiel à l'électrode à hydrogène

E_c = potentiel à l'électrode au calomel

E_j et $E_{j'}$ sont respectivement les potentiels de jonction liquide : solution/siphon et siphon/électrode au calomel.

En première approximation, dans le cas d'un siphon d'agar-agar saturé en KCl, nous pouvons négliger E_j et $E_{j'}$. Toutefois dans nos mesures de pH effectuées avec un siphon d'agar-agar saturé en NaCl, nous avons été amenés à tenir compte d'une différence de potentiel de jonction liquide (2)$(E_j + E_{j'}) = - 4$ mV.

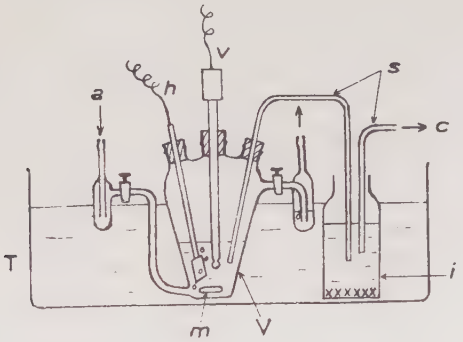


Figure 5 - Schéma du montage expérimental pour les mesures de pH.
a : arrivée d'hydrogène décarbonaté - c : vers l'élément au calomel - h : électrode à hydrogène - i : vase intermédiaire rempli de solution saturée en KCl - m : agitateur magnétique - s : siphons d'agar-agar saturés en KCl - T : thermostat - v : électrode de verre - V : vase à dilution.

---

(1) Dans cette convention, le potentiel de l'électrode est considéré dans le sens solution ⟶ électrode (potentiel de "réduction").

(2) Avec les solutions contenant du $NaClO_4$, il a fallu remplacer les siphons saturés en KCl par des siphons saturés en NaCl, à cause de l'insolubilité de $KClO_4$. Par comparaison des deux siphons, nous avons trouvé un écart de potentiel pratiquement constant, égal à 4 mV.

Le calcul du pH se fait à l'aide de la relation classique :

$$pH = -\frac{F}{RT} E_h = \frac{F}{RT} [E - E_c \pm (E_j + E_{j'})]$$

A 25°C on a, en exprimant les potentiels en mV :

$$pH = \frac{1}{59,1} [E - E_c \pm (E_j + E_{j'})]$$

Le potentiel de l'électrode au calomel, du type saturé, peut être obtenu à partir des tables de constantes, mais il est préférable de le déterminer directement (1), au moyen de solutions tampons standards. La relation précédente permet d'écrire, en négligeant E_j et $E_{j'}$:

$$E_c = E - 59,1\ pH \quad \text{à } 25°C$$

Nous avons utilisé les solutions standards classiques (2-52) :

a) Le phtalate acide de potassium 0,05 m : $pH_{s,25°C} = 4,005$

b) Solution saturée à 25°C de tartrate acide de potassium : $pH_{s,25°C} = 3,56$.

c) Solution de borax $Na_2B_4O_7 . 10\ H_2O$ 0,01 m : $pH_{s,25°C} = 9,18$.

Nous trouvons avec une assez bonne concordance : $E_c = 245$ mV.

Ces mesures de potentiel étant effectuées simultanément au moyen de l'électrode à hydrogène et de l'électrode de verre, ont permis par la même occasion d'étalonner cette dernière par rapport à la première. En appelant respectivement E_H et E_V la force électromotrice de la pile suivant que la mesure est effectuée avec l'électrode d'hydrogène ou de verre, on vérifie pour les trois tampons indiqués ci-dessus, la relation :

$$E_V = E_H + 349\ mV.$$

Le pH sera donné, dans les deux cas où on opère avec des siphons saturés en KCl ou en NaCl, par les relations suivantes :

a) Siphon saturé en KCl (on a $E_j + E_{j'} = 0$) :

- Avec l'électrode à hydrogène : $pH = \frac{E_H - 245}{59,1}$
- Avec l'électrode de verre : $pH = \frac{E_V + 104}{59,1}$

b) Siphon saturé en NaCl (on a $E_j + E_{j'} = -4$ mV) :

- Avec l'électrode à hydrogène : $pH = \frac{E_H - 249}{59,1}$
- Avec l'électrode de verre : $pH = \frac{E_V + 100}{59,1}$

3°) Vérification de la technique sur deux exemples d'acides connus.

Nous avons pris les mêmes acides que pour nos vérifications conductimétriques : l'acide chlorhydrique comme exemple d'acide fort, et l'acide acétique comme exemple d'acide faible.

---

(1) Nous avons observé en effet avec différentes électrodes au calomel, des écarts de potentiel de 1 à 2 mV.

a) Dilution d'acide chlorhydrique.

Nous avons étudié la variation du pH par dilution d'acide chlorhydrique soit en milieu aqueux pur, c'est-à-dire à force ionique variable, soit en présence d'un excès de sel neutre (KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M), ce qui revient à rendre la force ionique du milieu pratiquement constante. Les variations pH = f(log V) sont représentées dans les trois cas sur la figure 6. On obtient les droites de pente $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V} = 1$ prévue par le calcul théorique. En effet, l'acide étant entièrement dissocié, on peut écrire $(H^+) = c.f_{H^+}$, en appelant c la concentration de l'acide et f_{H^+} le coefficient d'activité des ions H^+. Par dérivation on déduit :

$$\frac{\partial pH}{\partial \log V} = 1 - \frac{\partial \log f_{H^+}}{\partial \log V}$$

En solution de force ionique constante, ainsi qu'en solution très diluée dans l'eau pure, on peut considérer en première approximation que le coefficient d'activité reste constant, d'où la relation vérifiée par l'expérience : $\frac{\partial pH}{\partial \log V} = 1$.

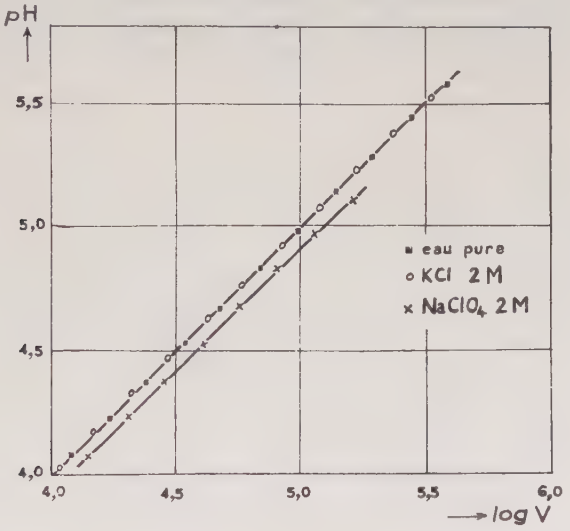


Figure 6 - pH de solutions d'acide chlorhydrique à 25°C.

Nos expériences de dilution montrent toutefois que, pour des pH supérieurs à 5,3 ou 5,5 suivant les cas, la variation linéaire pH = a log V, a étant une constante, n'est plus respectée ; nous sommes alors à la limite d'application de notre mode opératoire, par suite de l'influence croissante de nombreux facteurs perturbateurs en milieu très dilué (CO_2 résiduel, adsorption sur les électrodes, traces d'impureté dans l'eau de "conductivité", etc.).

b) Dilution d'acide acétique.

Le calcul permet de prévoir, dans le cas de la dilution d'un acide faible, une dérivée $\frac{\partial pH}{\partial \log V} = 0,5$. En effet si nous considérons un acide HA de constante

de dissociation K_c, on a, en première approximation :

$$\frac{[A^-]\,[H^+]}{[AH]} = K_c$$

En appelant c la concentration totale en acide, on peut écrire en négligeant les ions OH^- de l'eau :

$$[H^+]^2 = K_c(c - [H^+])$$

Si $[H^+]$ est négligeable devant c on a :

$$[H^+]^2 = K_c \cdot c$$

d'où

$$pH = 0,5\ pK + 0,5 \log V \quad \text{soit} \quad \frac{\partial pH}{\partial \log V} = 0,5$$

On observe bien (cf. fig. 7) dans nos essais de dilution de l'acide acétique, aussi bien en milieu à force ionique variable, - dilution avec de l'eau pure, - qu'en milieu à force ionique constante, - dilution en milieu KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M, -

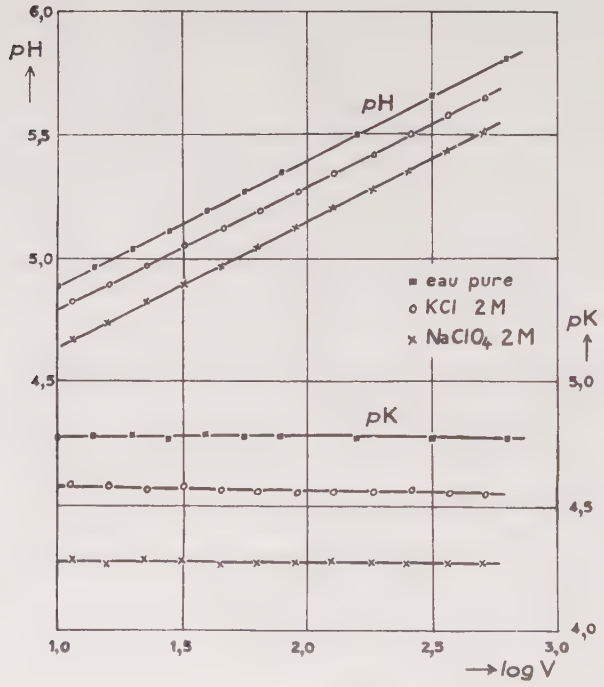


Figure 7 - pH et pK de solutions d'acide acétique à 25°C.

des pentes $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ égales à 0,5, du moins pour des dilutions moyennes [1]. La constante de dissociation de l'acide acétique se calcule aisément en utilisant la formule établie précédemment : $K_c = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$. Nous avons porté sur la figure 7, au lieu de la constante elle même, le pK = - log K_c dans les différentes conditions de dilution : eau pure, KCl 2M et $NaClO_4$ 2M. En solution dans l'eau pure, on retrouve le pK = 4,77 en bon accord avec les données de la littérature. En milieu KCl 2M et surtout en milieu $NaClO_4$ 2M, on remarque une exaltation de l'acidité.

C - THERMOGRAVIMETRIE -

1°) Principe.

La méthode consiste à suivre d'une manière continue la transformation d'un composé par la variation de son poids en fonction du temps et de la température. Dans les exemples que nous avons étudiés, cette variation de poids est due en général à un départ ou à un gain d'eau, suivant que la substance est chauffée ou refroidie. Nous avons effectué les réactions de déshydratation, soit à température constante, soit à température linéairement croissante à différentes allures de chauffage. Nous avons éventuellement complété nos études de déshydratation par celle de la rehydratation en atmosphère de degré hygrométrique bien déterminé ; ces essais nous ont permis de nous rendre compte dans quel cas on a des réactions réversibles.

2°) Appareillage.

Le montage utilisé, décrit dans l'un de nos mémoires (30), comporte essentiellement deux thermobalances de Chévenard, l'une à enregistrement photographique, l'autre graphique. A chaque thermobalance est associé un enregistreur [2] de température pour augmenter l'automatisme des opérations et éliminer la servitude gênante de l'impression de tops de contrôle des températures. Ces dernières étaient données avec une précision du 1/500. Afin de pouvoir modifier à volonté l'allure du chauffage ou du refroidissement, plusieurs guides-programmes ont été confectionnés en carton épais : les régimes les plus couramment utilisés ont été ceux à 10°/h, 50°/h et 100°/h.

En ce qui concerne la précision sur les poids [3], elle est de l'ordre de 0,5 mg, et il est difficile d'obtenir mieux par suite des phénomènes de frottement de la partie mobile. A cause de l'attaque de la porcelaine par les composés boriques, nous avons utilisé exclusivement des creusets de platine.

Pour définir l'atmosphère gazeuse présente autour du creuset à réaction, nous avons placé celui-ci dans une cloche en silice, pourvue de deux orifices situés aux extrémités supérieure et inférieure. En faisant circuler dans la cloche

---

(1) En solution concentrée, l'étude du phénomène devient plus compliquée à cause de la formation d'isocomplexes (9 bis-36). En solution trop diluée par contre, la dissociation de l'acide devient telle qu'on ne peut plus la négliger, et le calcul approché indiqué ci-dessus n'est plus valable. On obtient alors, comme on peut le prévoir par un calcul plus rigoureux (23), des pentes $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V} > 0,5$.

(2) Un enregistreur de température indépendant, du type MECI est associé à la thermobalance graphique. Quant à la thermobalance photographique, elle a été modifiée dans notre laboratoire, afin de permettre l'enregistrement simultané sur la même feuille, d'une part du poids, d'autre part de la température, à l'aide d'un galvanomètre.

(3) Afin d'éliminer l'erreur provoquée par la convection des gaz chauds dans le four, des essais à blanc sur creuset vide ont été effectués pour chaque expérience.

un courant d'air conditionné, avec un débit fixe de 8 l/h, la composition de l'atmosphère est maintenue pratiquement constante (1).

Lorsqu'on veut opérer en atmosphère sèche, on envoie de l'air préalablement desséché par passage dans une longue colonne (70 cm ; $\varnothing$ = 1,5 cm) remplie de silicagel coloré en bleu par des sels cobalteux (2). Ce système de séchage simple s'est avéré efficace : en effet si on contrôle la siccité de l'air à l'aide de perchlorate de magnésium, ce dernier n'accuse qu'une augmentation de poids insignifiante, de l'ordre de 1 mg après passage d'environ 100 l d'air. Le virage du bleu au rose du sel cobalteux indique, par ailleurs, nettement le niveau atteint par l'hydratation du silicagel.

Pour opérer en atmosphère humide nous avons utilisé trois montages suivant le degré d'humidité désiré.

a) Air saturé d'eau à la température ambiante.

On fait circuler dans la cloche, toujours de haut en bas, un courant d'air saturé en vapeur d'eau, à la température de la salle, par passage dans deux flacons laveurs à eau, pourvus de plaques filtrantes en verre fritté n° 1 (3). Un tube rempli de coton, placé à la suite, arrête les gouttelettes d'eau entraînées.

b) Air saturé d'eau à une température inférieure à la température ambiante.

On fait passer l'air humide obtenu suivant le procédé décrit ci-dessus, dans un serpentin en cuivre plongé dans un cryostat dont la température, maintenue automatiquement constante à 0,05°C près, peut être abaissée jusqu'à -12°C.

c) Air saturé d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

Le schéma du montage est indiqué sur la figure 8. Réchauffé préalablement dans un serpentin en cuivre, l'air est saturé d'eau à la température du bain thermostatique (4) par passage dans un premier saturateur. Cet air, pratiquement saturé en vapeur d'eau, passe dans un deuxième saturateur : la constance du niveau de l'eau dans ce dernier, confirme la bonne saturation de l'air en vapeur d'eau, à la sortie du premier saturateur. Le mélange air-vapeur d'eau traverse un séparateur, pour permettre aux gouttelettes d'eau entraînées de se déposer, puis est envoyé dans la cloche de silice par une conduite de cuivre chauffée électriquement pour éviter toute condensation. Des résistances chauffantes ont été prévues pour la même raison, sur la partie supérieure de la cloche ainsi qu'autour de la tige-support du creuset. Le chauffage de ces différentes pièces est réglé, au moyen de rhéostats, à une température suffisante pour éviter toute condensation de vapeur. Le four lui-même doit évidemment être porté à une température supérieure à celle de l'air saturé en vapeur d'eau.

Signalons enfin que parallèlement à tout essai réel, un essai à blanc sur creuset vise s'impose : car en plus de la correction de poussée due à la convection des gaz chauds dans le four, il faut tenir compte de la variation de poussée causée par la différence notable de densité de l'air et de la vapeur d'eau.

---

(1) Si la déshydratation est trop rapide, on ne peut plus négliger l'augmentation d'humidité de l'atmosphère due à l'eau provenant de la substance elle-même.

(2) Nom commercial : Actigel, en granules (Prolabo).

(3) Le deuxième laveur sert plutôt de contrôle, puisque son niveau d'eau reste constant, preuve que l'air est déjà saturé en eau.

(4) La température du thermostat, réglée automatiquement à 0,05°C près, peut être élevée jusqu'à 95°C.

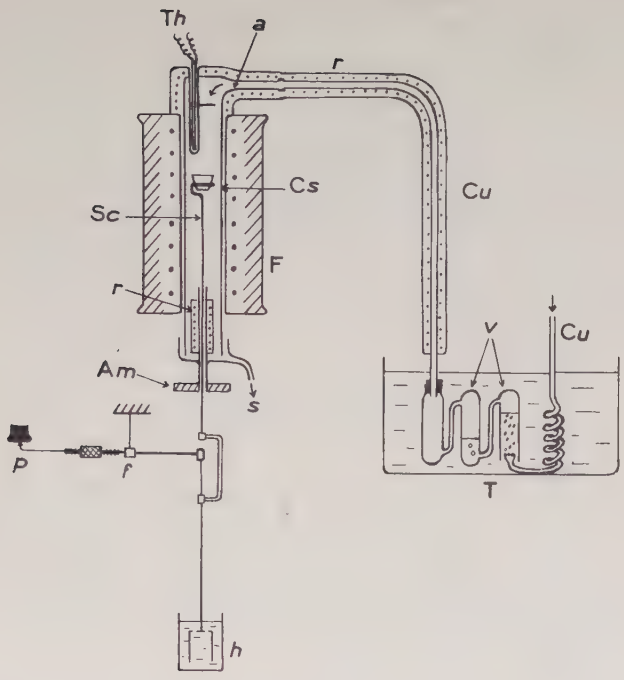


Figure 8 - Schéma du montage thermogravimétrique pour l'étude de réactions en atmosphère très humide.
a : arrivée du mélange air-vapeur d'eau - Am : plaque d'amiante - Cs : cloche de silice - Cu : conduites en cuivre - f : fléau - F : four à réglage automatique - h : amortisseur à huile - p : palpeur du servomécanisme de l'enregistrement - r : résistance chauffante - s : sortie du mélange air-vapeur d'eau - Sc : support du creuset - T : thermostat à réglage automatique - Th : thermocouple Pt-Pt rhodié - v : saturateurs en vapeur d'eau.

D - MESURES DE DENSITE DE POUDRES.

Des mesures de densité ont été effectuées sur les produits utilisés ou formés dans nos expériences thermogravimétriques, pour recouper ou préciser certains des résultats obtenus à l'aide de cette dernière méthode.

Par suite de la nature poreuse de nos substances, nous avons employé la technique des liquides lourds utilisés par les minéralogistes. Pour cela le produit est placé dans un petit appareil en verre, permettant un dégazage éventuel préalable [1] avant la mise en contact avec des mélanges, de densités connues et vérifiées, formées de tétrabrométhane $CHBr_2$-$CHBr_2$ et de tétrachlorure de carbone. Par tâtonnements successifs on détermine le mélange pour lequel la poudre reste en suspension.

---

(1) Vide de 0,2 à 0,3 mm Hg pendant environ 1/2 h, à la température ambiante.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I - CONDUCTIMETRIE

A - ACIDE BORIQUE -

Nous avons étudié la variation de la conductivité, à 25 ± 0,05°C, d'une solution d'acide borique saturée à 25°C, - de concentration initiale 0,901 M, - par dilution avec de l'eau de "conductivité". La figure 9 représente la variation de la conductivité équivalente Λ_v en fonction de $\sqrt{c}$; nous avons tenu compte, pour représenter les points expérimentaux, des erreurs effectuées sur les mesures : on voit que l'incertitude sur Λ_v devient notable surtout aux fortes dilutions, à cause de la conductivité propre de l'eau.

Un simple examen de la courbe $\Lambda_v = f(\sqrt{c})$ montre déjà que H_3BO_3 ne présente pas le comportement normal d'un électrolyte faible : pour une certaine concentration $c_m = 0,14$ M, Λ_v passe par un minimum, puis croît anormalement avec la concentration.

Nous avons essayé de déterminer la constante apparente de dissociation K, en utilisant la valeur de la conductivité équivalente de H_3BO_3 à dilution infinie [1] : $\Lambda_{\infty, 25°C} = 385\ \Omega^{-1} cm^2 eq^{-1}$. Soit α le degré de dissociation de l'acide, la constante est calculée à l'aide de la relation approchée, en supposant $\alpha \ll 1$:

$$K = \alpha^2 c \simeq \left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2 c$$

Si on porte K en fonction de $\sqrt{c}$ (cf. fig. 9), on constate qu'en solution concentrée, cette constante atteint des valeurs jusqu'à 70 ou 80 fois plus fortes qu'en solution diluée. En solution diluée on retrouve la constante de dissociation de H_3BO_3, $K_c = 6,2 \times 10^{-10}$ en assez bon accord, dans les limites de la précision expérimentale, avec celle, $5,84 \times 10^{-10}$, indiquée par Manov et coll. (43).

En portant log Λ_v en fonction de log V (cf. fig. 10), on obtient pour des solutions suffisamment diluées une pente $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V} = 0,5$; la droite tracée en traits discontinus, de pente 0,5, indique la variation de log Λ_v pour un acide borique qui se comporterait normalement comme un acide faible, unique, dans tout le domaine de concentration exploré. Nous constatons en réalité, que pour des concentrations supérieures à 0,04 M environ, la pente décroît d'une manière anor-

---

(1) Cette valeur a été obtenue à partir de la relation $\Lambda_\infty = f(T)$, utilisée par Kolthoff (37).

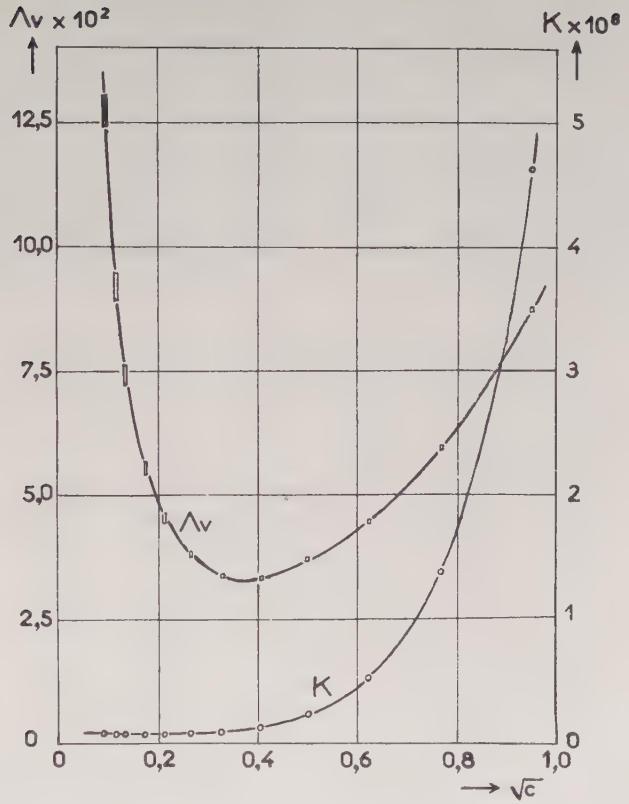


Figure 9 - Conductivité équivalente et constante de dissociation de l'acide borique à 25°C.

male, devient même négative en atteignant la valeur -1,0 dans la solution la plus concentrée.

Nous verrons par la suite que tous ces phénomènes "anormaux", qui semblent au premier abord en contradiction avec la loi de dilution d'Ostwald, s'expliquent très bien par la formation d'acide borique condensé plus dissocié que le monomère H_3BO_3.

B - ACIDE GERMANIQUE -

Nous avons effectué une étude semblable à la précédente sur une solution sursaturée d'acide germanique. La solution initiale, conservée dans un ballon de quartz, est restée limpide (pas d'effet Tyndall) durant plus de six mois, malgré sa sursaturation ; son titre de 0,113 M représente une concentration environ trois fois plus forte que celle d'une solution saturée à 25°C. La variation de la conductivité équivalente Λ_v en fonction de $\sqrt{c}$ est représentée sur la figure 11. Nous n'observons pas de minimum comme dans le cas de H_3BO_3, mais si nous calculons la constante apparente de dissociation de l'acide, en prenant

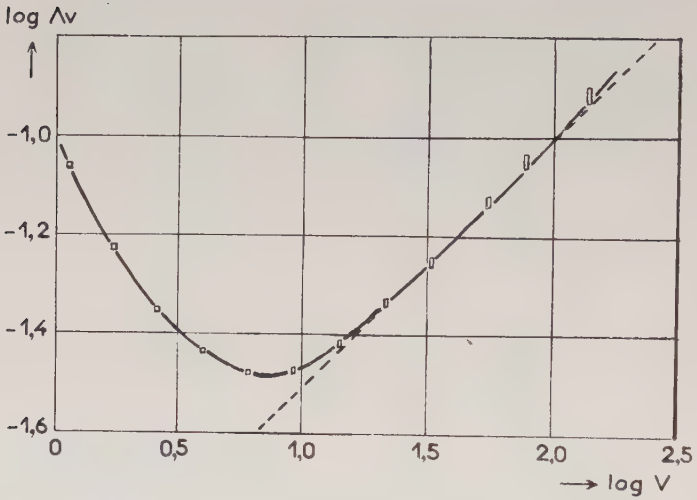


Figure 10 - Conductivité équivalente de H_3BO_3 à 25°C.

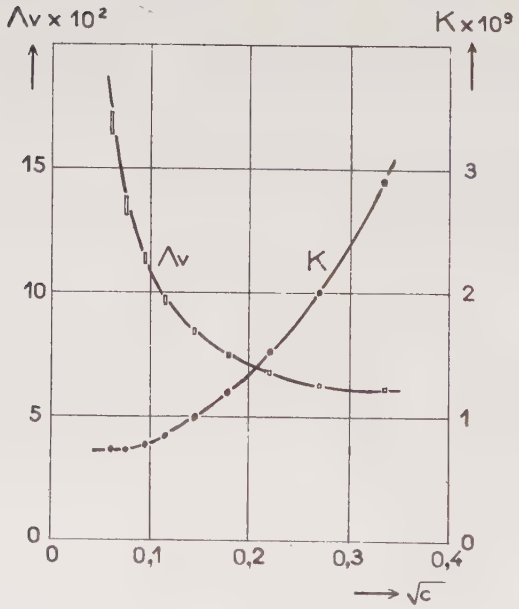


Figure 11 - Conductivité équivalente et constante de dissociation de l'acide germanique à 25°C.

$\Lambda_{\infty, 25°C} = 381\ \Omega^{-1}\,cm^2\,eq^{-1}$ pour la conductivité équivalente à dilution infinie de H_4GeO_4 (28), cette constante varie de $7,3\times10^{-10}$ en solution diluée, à $29,1\times10^{-10}$, soit quatre fois plus en solution vingt fois plus concentrée. La valeur de la constante de dissociation en solution diluée, $7,3\times10^{-10}$ est en bon accord avec celle de la littérature (28) : $6,3\times10^{-10} < K_{25°C} < 15\times10^{-10}$.

La courbe $\log \Lambda_v = f(\log V)$, représentée sur la figure 12, a une pente $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ normale et égale à 0,5, seulement en solution diluée. Elle s'écarte, en solution concentrée, de la droite théorique, normale, tracée en traits discontinus, et la pente $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ diminue, jusqu'à s'annuler pour la solution la plus concentrée, 0,113 M.

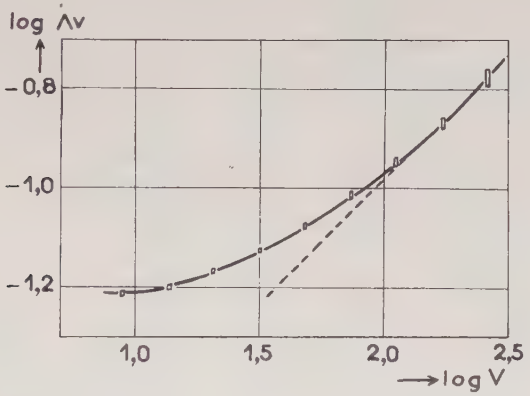


Figure 12 - Conductivité équivalente de l'acide germanique à 25°C.

II - ELECTROMETRIE

A - ACIDE BORIQUE -

Nous avons étudié la variation du pH par dilution de l'acide borique à 25 ± 0,05°C dans trois conditions différentes :

a) Dilution, avec de l'eau pure, d'une solution saturée d'acide borique à 25°C, de concentration $c_o = 0,901$ M.

b) Dilution, avec une solution KCl 2M, d'une solution également KCl 2M saturée en H_3BO_3 à 25°C. La concentration en acide était : $c_o = 1,00$ M.

c) Dilution, avec une solution $NaClO_4$ 2M, d'une solution $NaClO_4$ 2M saturée en H_3BO_3 à 25°C. Le titre de la solution en acide était : $c_o = 0,792$ M.

Dans le premier cas, la force ionique de la solution est variable, tandis que dans les deux derniers, on se trouve en présence d'un grand excès de sel neutre, et on peut considérer que la force ionique de la solution reste pratiquement constante au cours de la dilution.

En considérant les courbes pH = f(log V) de la figure 13, on peut distinguer deux domaines différents quant à la dilution :

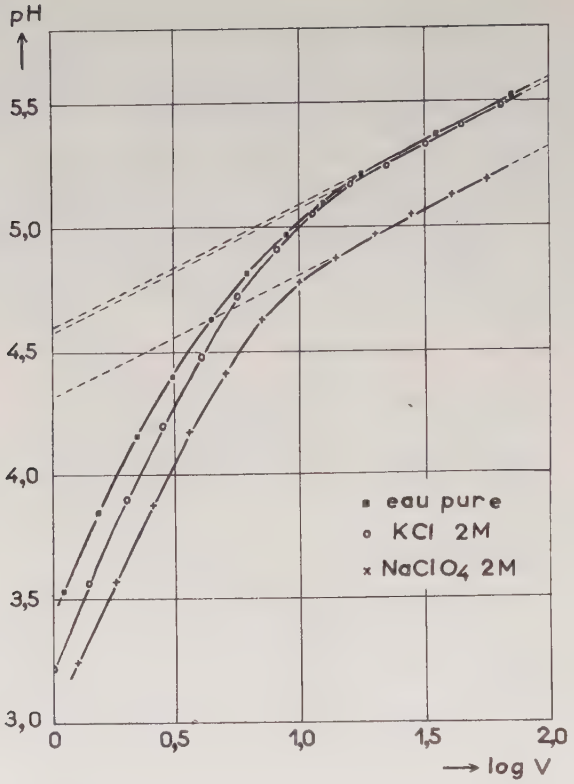


Figure 13 - pH de solutions d'acide borique à 25°C.

1°) Pour des solutions suffisamment diluées (V > 20 environ), la variation du pH suit la loi de dilution d'un acide faible, avec une pente normale $\frac{\Delta\ pH}{\Delta\ \log\ V} = 0,5$ (1) ; l'équilibre ionique est réglé pratiquement par la seule réaction de dissociation :

$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$$

Si ce comportement restait normal pour tout le domaine de dilution de H_3BO_3, on aurait obtenu uniquement des droites de pente $\frac{\Delta\ pH}{\Delta\ \log\ V} = 0,5$ (représentées sur la figure 13 en traits discontinus pour le domaine de dilution où elles ne sont pas observées expérimentalement).

---

(1) Pour des dilutions V > 100, des difficultés supplémentaires (traces de CO_2 restantes, solubilité du verre, impuretés contenues dans l'eau, etc.) viennent perturber l'étude du phénomène, et on obtient des valeurs de pH qui s'écartent de plus en plus des courbes théoriques tracées en traits discontinus.

2°) Pour des solutions suffisamment concentrées (V < 20 environ), la variation du pH n'obéit plus à la loi précédente : les pentes $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ augmentent anormalement avec la concentration, jusqu'à dépasser même la valeur limite d'une unité, valeur observée dans le cas d'un acide entièrement dissocié. Les pentes atteignent leur maximum pour les solutions les plus concentrées c_o, et sont respectivement 2,21, 2,46, et 2,14, suivant que la solution d'acide borique est diluée en milieu aqueux pur ou en milieu KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M.

Nous pouvons calculer la constante apparente de dissociation de l'acide borique monobasique (1). Nous avons porté sur la figure 14, au lieu de cette cons-

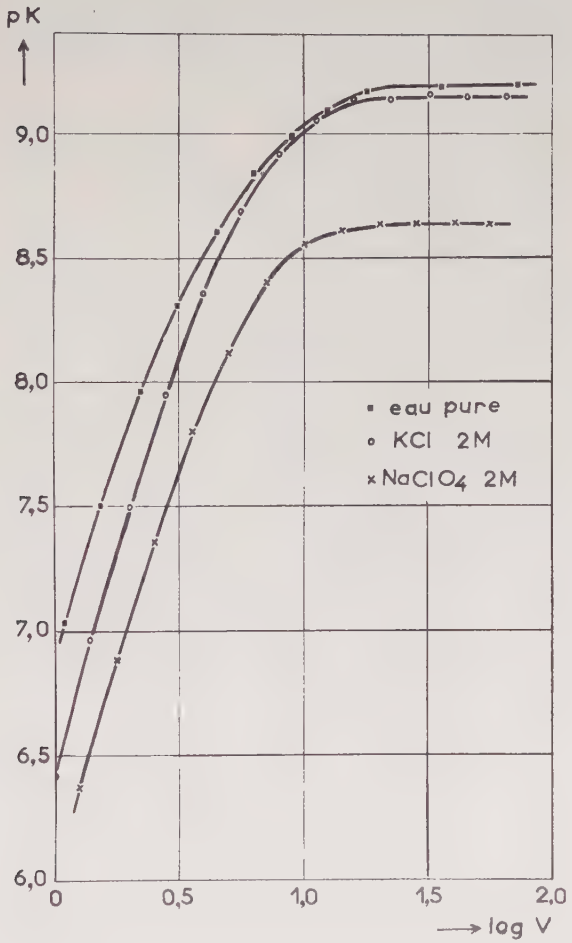


Figure 14 - pK de solutions d'acide borique à 25°C.

(1) Cf. chapitre I, § II. B. 3. (b).

tante K, le pK = - log K en fonction de la dilution, dans les différentes conditions envisagées. On retrouve la distinction signalée ci-dessus : en solution concentrée le pK diminue d'une manière anormale, tandis qu'en solution diluée, il devient constant, et est respectivement égal à 9,21, 9,15 et 8,65 suivant que l'acide borique se trouve en milieu aqueux pur, KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M. Ces valeurs correspondent à la dissociation de l'acide borique monomère H_3BO_3 dans les différents milieux considérés. La comparaison avec les données de la littérature est satisfaisante : $pK_{25°C} = 9,23$ pour une force ionique nulle (1).

Ces expériences confirment d'une part les phénomènes observés par conductimétrie, et elles montrent en outre l'effet d'exaltation, exercé par la présence de sels neutres, sur l'acidité de H_3BO_3, effet encore plus marqué avec $NaClO_4$ qu'avec KCl (2).

B - ACIDE GERMANIQUE -

Comme pour l'acide borique, nous avons étudié la variation de pH de solutions d'acide germanique par dilution à 25 ± 0,05°C dans trois conditions différentes :

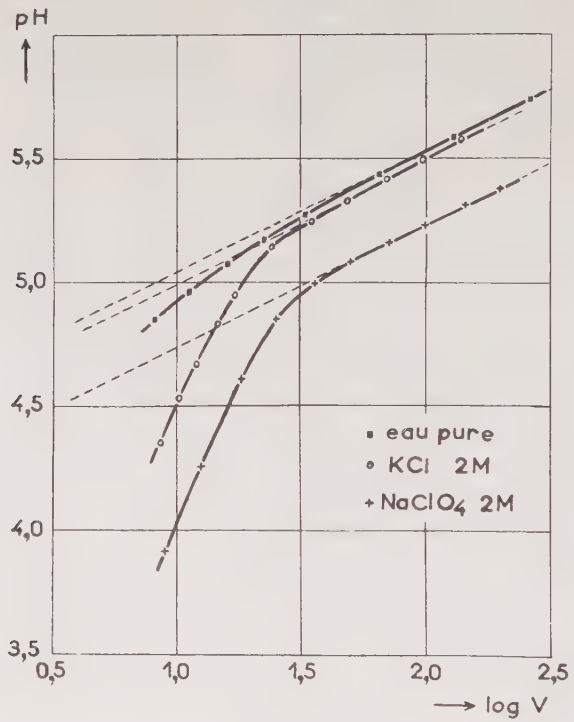


Figure 15 - pH de solutions d'acide germanique à 25°C.

(1) Cette valeur a été déterminée avec précision à partir de mesures de force électromotrice de piles sans transport (43).

(2) Schäfer et Sieverts (54) ont montré en 1941, que cet effet d'exaltation est d'autant plus marqué que le cation du sel neutre ajouté est plus hydraté ; il augmenterait dans l'ordre : K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, etc.

a) Dilution, avec de l'eau pure, d'une solution sursaturée d'acide germanique (1), de concentration c_o = 0,123 M.

b) Dilution, avec une solution KCl 2M, d'une solution sursaturée d'acide germanique rendue 2M en KCl (1). La concentration en acide était 0,116 M.

c) Dilution, avec une solution $NaClO_4$ 2M, d'une solution sursaturée d'acide germanique rendue 2M en $NaClO_4$ (2). Le titre en acide était 0,111 M.

On peut voir sur la figure 15 la variation du pH de solutions d'acide germanique avec la dilution. Les courbes présentent deux parties distinctes :

1°) Pour des solutions suffisamment diluées (V > 50 environ), l'acide se comporte normalement et la pente $\frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta \log V}$ est égale à 0,5. Le système est réglé pratiquement par la seule équation de dissociation :

$$H_4GeO_4 \rightleftharpoons H_3GeO_4^- + H^+$$

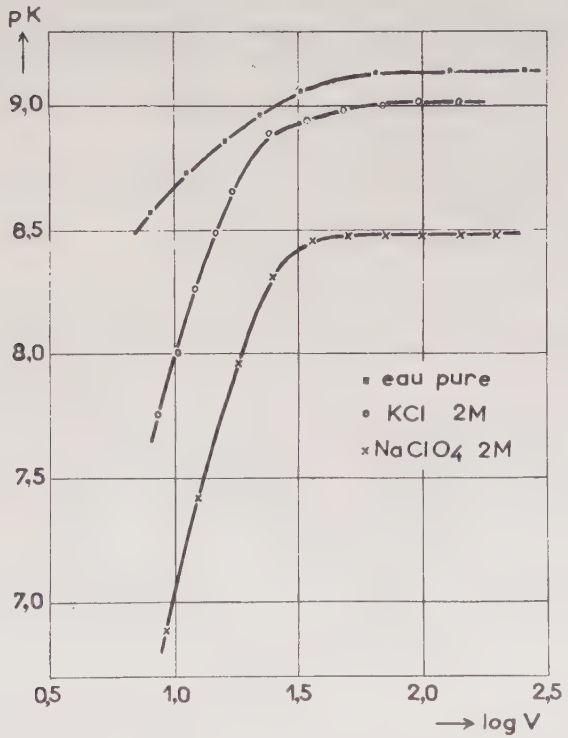


Figure 16 - pK de solutions d'acide germanique à 25°C.

(1) Solutions limpides (pas d'effet Tyndall).

(2) Cette solution, bien limpide (pas d'effet Tyndall), laisse déposer après quelques heures l'oxyde GeO_2 sur toute la surface mouillée du récipient.

2°) Pour des solutions suffisamment concentrées (V < 50 environ), la variation du pH ne suit plus la loi de dilution normale d'un acide faible (représentée en traits discontinus). Les pentes $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ augmentent anormalement avec la dilution, surtout en présence de sel neutre, et atteignent pour les solutions les plus concentrées c_o les valeurs respectives 0,82, 2,30 et 2,40 suivant que la dilution est effectuée en milieu aqueux pur, KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M.

Le calcul de la constante de dissociation, conduit aux mêmes remarques que ci-dessus. En solution concentrée, on observe (cf. fig. 16) une variation anormale du pK, due sans doute à un changement de structure de la solution. En solution diluée (V > 50), on obtient des pK constants qui correspondent à la dissociation de l'acide monomère H_4GeO_4. Suivant que l'acide germanique est dilué en milieu aqueux pur, KCl 2M ou $NaClO_4$ 2M, les pK sont respectivement 9,07, 9,02 et 8,44. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature : $8,8 < pK_{25°C} < 9,2$ dans l'eau pure (28) et $pK_{12°C} = 9,1$ en milieu KCl 2M (11).

On constate d'autre part, comme dans le cas des acides acétique et borique, une exaltation de l'acidité due à la présence de sel neutre, KCl et surtout $NaClO_4$.

III - THERMOGRAVIMETRIE ET MESURES DE DENSITE

L'étude thermogravimétrique concerne les acides et les sels suivants :

- L'acide orthoborique H_3BO_3.
- L'oxyde de germanium hydraté GeO_2. aq., préparé dans différentes conditions.
- Les polyborates potassiques.
- Les polygermanates potassiques.

A - ACIDE ORTHOBORIQUE -

L'étude thermogravimétrique de l'acide orthoborique H_3BO_3 a été effectuée d'une manière systématique en fonction des différents facteurs : allure de chauffage, nature de l'atmosphère réactionnelle, degré de finesse de la substance, forme du creuset. Ce travail qui a déjà fait l'objet d'un mémoire (30), montre que les courbes thermogravimétriques dépendent dans une large mesure des conditions opératoires, aussi convient-il de les considérer avec prudence.

Différents essais ont montré d'autre part tout l'intérêt qu'il y avait à compléter l'étude de la déshydratation par celle de la rehydratation (15-16-31). Par répétition des cycles déshydratation-rehydratation, des processus réversibles, ainsi que des phénomènes d'évolution quant à l'état physique de la substance, ont pu être mis en évidence.

1°) Déshydratation à température linéairement croissante.

La technique de Guichard (27), à chauffage progressif, permet de définir d'une manière nette les différents hydrates intermédiaires lors de la déshydratation d'un composé. Après plusieurs essais à différents régimes de chauffage (100°/h, 50°/h et 10°/h) nous avons constaté que les paliers hydrates intermédiaires étaient d'autant mieux définis que le régime de chauffage était plus lent. Les courbes de déshydratation de H_3BO_3 (1) à 10°/h, en air sec et en air humide (air saturé d'eau à 15°C), sont représentées sur la figure 17. L'acide orthobori-

---

(1) Tous nos essais thermogravimétriques sur H_3BO_3 sont relatifs à un produit "R. P.", broyé, passant au tamis 100, refus au 150.

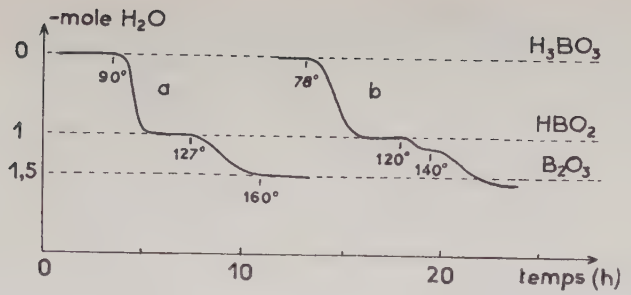


Figure 17 - Déshydratation de H_3BO_3 à 10°/h.
air sec : courbe a - air saturé d'eau à 15°C : courbe b.

que commence à se décomposer au-dessus de 78°C en air humide et 90°C en air sec, suivant la réaction :

$$H_3BO_3 \longrightarrow HBO_2 + H_2O$$

Au-dessus de 120°C en air humide, ou 127°C en air sec, HBO_2 se décompose à son tour :

$$2\ HBO_2 \longrightarrow B_2O_3 + H_2O$$

On remarque en comparant les deux courbes que les températures de début de déshydratation sont plus basses en air humide qu'en air sec. Nous verrons par la suite que ce phénomène est dû à une action catalysante de la vapeur d'eau sur la déshydratation.

D'autre part, la courbe de déshydratation en air humide présente un palier intermédiaire, vers 140°C, entre HBO_2 et B_2O_3 : en réalité ce dernier ne correspond pas à un acide polyborique défini, puisque son niveau varie suivant les conditions opératoires ; on pourrait expliquer cela par une fusion superficielle des cristaux, favorisée par la présence de la vapeur d'eau (1).

En atmosphère humide, le palier final de déshydratation est plus bas que celui qui correspond théoriquement à B_2O_3. Cette différence est causée par une perte de poids supplémentaire due à la sublimation des acides ortho- et métaborique en présence de vapeur d'eau (5-34-42-61).

2°) Déshydratation isotherme.

L'étude de la déshydratation en régime isotherme permet de mieux comprendre le mécanisme de ce phénomène. Ces expériences ont été effectuées en atmosphère de degré hygrométrique variable, à différentes températures.

a) Déshydratation en air humide.

En opérant avec de l'air saturé d'eau à 22°C et à différentes températures, on enregistre des réseaux du type représenté dans la figure 18.

---

(1) Kracek, Stackelberg et coll. (39-61) signalent l'existence d'eutectiques HBO_2-B_2O_3 subissant la fusion pâteuse à des températures relativement basses.

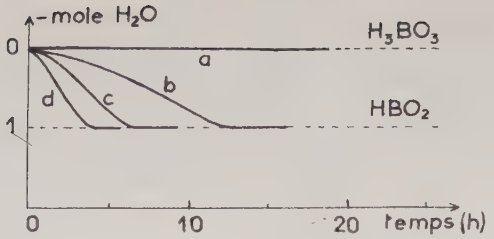


Figure 18 - Déshydratation isotherme de H_3BO_3 en atmosphère d'air saturé d'eau à 22°C : influence de la température.
T = 80°C : courbe a - T = 83°C : courbe b - T = 85°C : courbe c - T = 90°C : courbe d

Il existe une température minima T_N nécessaire pour provoquer la déshydratation normale de H_3BO_3 en HBO_2 : au-dessous de T_N, la tension de vapeur d'eau $P_{(H_2O)}$ due à la dissociation de H_3BO_3 (1) est inférieure à la pression partielle $p_{(H_2O)}$ de l'atmosphère réactionnelle, et la déshydratation ne peut avoir lieu : au-dessus de T_N on a $P_{(H_2O)} > p_{(H_2O)}$, et l'acide orthoborique se déshydrate d'autant plus vite que l'écart $T-T_N$ est plus grand. A la température T_N même, on a l'équilibre $P_{(H_2O)} = p_{(H_2O)}$, et le poids de la substance ne varie pas. Dans le cas du réseau de la figure 18, la limite T_N observée est égale à 80 ± 1°C.

En effectuant des séries d'expériences analogues en présence d'air de moins en moins humide (air saturé d'eau à des températures inférieures à la température ambiante), on détermine T_N pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau de l'atmosphère réactionnelle. Ainsi la thermogravimétrie isotherme, en atmosphère conditionnée, à $P_{(H_2O)}$ variable, permet d'atteindre les tensions de dissociation des composés hydratés : les valeurs de T_N portées sur la branche de droite de la figure 20 sont en bon accord avec les données de Tazaki (62), obtenues par la méthode tensiométrique classique.

Cependant, en voulant poursuivre cette dernière étude en atmosphère d'air de moins en moins humide, ou même en air sec, nous découvrons de nouveaux phénomènes, au premier abord inexplicables.

b) Déshydratation en air sec ; catalyse par la vapeur d'eau.

En opérant en air sec, on obtient un réseau de courbes du type représenté sur la figure 19. On distingue trois zones de température :

1°) Pour $T \geqslant T_N = 94°C$, on a la déshydratation normale en HBO_2 (cf. courbe e de la figure 19).

2°) Pour $T \leqslant T_A = 80°C$, la déshydratation est "anormale" : au lieu de s'arrêter au stade HBO_2 comme précédemment, elle aboutit à un palier Y correspondant à un produit de composition intermédiaire entre HBO_2 et B_2O_3. Des expériences ultérieures montreront que ce produit "Y" ne correspond pas à un acide polyborique défini, mais plutôt à une composition statistique $B_2O_3 . x\, H_2O$ avec $0 < x < 1$.

3°) Dans la zone intermédiaire $T_A < T < T_N$, la déshydratation commence de la manière "anormale", puis brusquement (point anguleux), sans cause apparente, la réaction normale se déclenche, et on aboutit finalement au terme HBO_2 comme dans le premier cas, où on avait $T > T_N$.

---

(1) Ces tensions sont données dans la littérature (61-62).

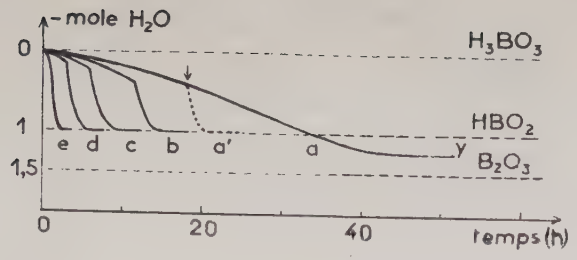


Figure 19 - Déshydratation isotherme de H_3BO_3 en air sec : influence de la température. T = 80°C : courbes a et a' - T = 82°C : courbe b - T = 85°C : courbe c - T = 90°C : courbe d - T = 94°C : courbe e.
La flèche relative à la courbe a' indique une brève introduction d'air humide.

Soupçonnant la vapeur d'eau d'être à l'origine des points anguleux, des essais ont été effectués afin de provoquer à volonté l'apparition de tels points. En reprenant l'expérience représentée par la courbe a de la figure 19, on introduit momentanément, pendant un court laps de temps de l'ordre de quelques minutes, de l'air humide (air saturé d'eau à 22°C) à l'instant marqué par la flèche ; le point anguleux (cf. courbe a' tracée en pointillé) fait aussitôt son apparition (1) : la présence de la vapeur d'eau a déclenché, comme par un effet de catalyse, la réaction de déshydratation normale en HBO_2, qui se poursuit même si on continue à envoyer de nouveau de l'air sec.

c) Influence du degré d'humidité de l'air sur la déshydratation de H_3BO_3.

La comparaison des réseaux précédents montre une certaine discontinuité entre les résultats obtenus en air sec et en air humide, puisque dans ce dernier cas non seulement on n'observe pas de déshydratation "anormale" avec palier Y, mais encore les courbes ne présentent jamais de point anguleux du type précédent. Il importait donc de raccorder les deux types de réseau en faisant diminuer progressivement $p_{(H_2O)}$ de l'atmosphère gazeuse réactionnelle. Pour disposer commodément d'air de degré d'humidité voulu, nous avons utilisé la technique décrite dans le premier chapitre § II. C. 2, b. En opérant avec de l'air saturé d'eau jusqu'à une température de -12°C, nous avons pu réaliser la jonction désirée entre les deux types de réseau. Les résultats ont été consignés sous forme de graphique dans la figure 20, en portant les températures minima T_N de déshydratation normale de H_3BO_3, - courbes sans point anguleux et à palier final HBO_2, - en fonction des pressions partielles $p_{(H_2O)}$ ou, ce qui revient au même, des températures T_r des points de rosée.

Ce graphique particulièrement représentatif comprend deux branches parfaitement distinctes qui traduisent des comportements différents dans l'étude des phénomènes de déshydratation de H_3BO_3 :

1°) Branche de droite, $p_{(H_2O)} > 4$ mm Hg : Les courbes de déshydratation de H_3BO_3 sont toujours normales, sans brisure, du type représenté sur la figure 18.

---

(1) On peut aussi provoquer l'apparition du point anguleux d'une autre manière, en interrompant par exemple le courant d'air sec pendant quelque temps : la vapeur d'eau dégagée par la substance s'accumule dans la cloche et lorsque la pression partielle $p_{(H_2O)}$ est suffisante, la déshydratation rapide s'amorce, d'où le point anguleux.

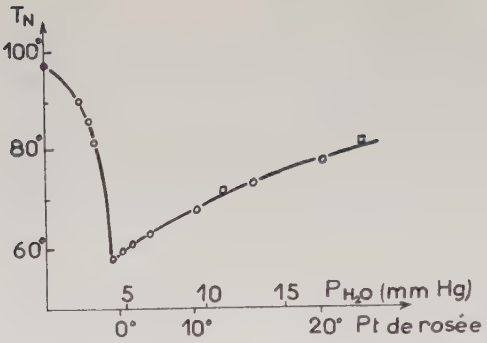


Figure 20 - Variation de la température minimum de déshydratation normale T_N de H_3BO_3 en fonction soit de la pression partielle $p_{(H_2O)}$ (échelle d'abscisse supérieure), soit du point de rosée (échelle inférieure) de l'atmosphère réactionnelle.
o : points expérimentaux
□ : mesures de Tazaki (62).

Le produit final de la déshydratation est l'acide métaborique HBO_2. Nous constatons sur la figure 20 que l'accord est satisfaisant avec les données tensiométriques (1) de Tazaki. Il est ainsi possible de déterminer directement par la méthode thermogravimétrique la tension de dissociation de l'acide H_3BO_3.

2°) Branche de gauche, $p_{(H_2O)} < 4$ mm Hg : La déshydratation, plus complexe ici, présente des aspects différents suivant la température. On observe en général des réseaux de courbes thermogravimétriques du type représenté sur la figure 19. Si la température est supérieure ou égale à la température T_N, portée en ordonnée, la déshydratation se fait normalement en HBO_2. Si la température est inférieure ou égale à une température T_A, la déshydratation se fait d'une manière "anormale" en produit "Y", mal défini, suivant la réaction :

$$2\ H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 .\ x\ H_2O + (3 - x)\ H_2O \quad \text{avec } 0 < x < 1$$

Pour des températures intermédiaires $T_A < T < T_N$, on a des courbes à point anguleux.

La pression critique, $p_{c(H_2O)} = 4 \pm 0,5$ mm Hg, représente la condition la plus favorable pour déshydrater H_3BO_3 en HBO_2 à la température la plus basse possible : $T_c = 59°C$. Il semble qu'en dessous de cette température, ce dernier processus de déshydratation ne puisse plus avoir lieu.

3°) Rehydratation simple.

La rehydratation a été effectuée sur HBO_2 et sur le produit "Y" obtenu au cours des expériences précédentes de déshydratation isotherme.

a) Rehydratation de HBO_2.

La rehydratation de HBO_2 a été opérée en atmosphère d'air saturé d'eau à la température ambiante, et par refroidissement, de la température de déshy-

---

(1) Ces points ont été obtenus en mesurant statiquement la tension de dissociation de H_3BO_3 en fonction de la température.

dratation T jusqu'à la température ambiante, en imposant au guide une vitesse constante $\frac{\Delta T}{\Delta t} = -10°/h$ (1).

On aurait pu s'attendre à obtenir une courbe d'hydratation $HBO_2 + H_2O \longrightarrow H_3BO_3$ symétrique de celle obtenue pour le processus inverse. En réalité il est assez curieux de constater que la fixation de l'eau a lieu, comme l'indique la figure 21, d'après une courbe à deux paliers. Le premier x ne correspond à aucun composé stoechiométriquement défini : son niveau (2), variable, semble dépendre des conditions de déshydratation du H_3BO_3 initial. Le deuxième palier, final, rejoint aux pertes par sublimation près (3), le niveau du H_3BO_3 d'origine.

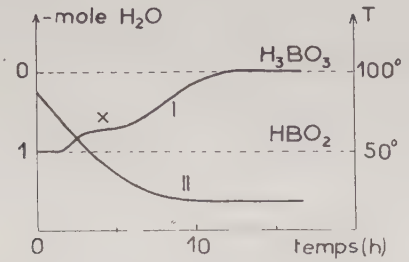


Figure 21 - Rehydratation de HBO_2. (HBO_2 obtenu d'après la courbe c de la fig. 18).
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite)

b) Rehydratation du produit "Y".

Ce produit est obtenu, comme on l'a vu précédemment, par déshydratation isotherme de H_3BO_3 en atmosphère d'air sec à $T \leqslant T_A$. La rehydratation se fait en deux temps : dans la première étape, "Y" + $H_2O \longrightarrow HBO_2$, on maintient la température même de déshydratation T et on remplace simplement l'atmosphère d'air sec par une atmosphère d'air humide, saturé d'eau à la température ambiante ; le produit "Y" se rehydrate spontanément et, comme on peut le voir sur la figure 22, on aboutit au palier bien défini de l'acide métaborique HBO_2. Pour la phase suivante de la rehydratation, le mode opératoire est le même que celui décrit dans le précédent paragraphe. On obtient comme terme final, l'acide orthoborique H_3BO_3.

4°) Déshydratations-rehydratations cycliques.

Les expériences précédentes montrent la possibilité d'effectuer des cycles réversibles de déshydratation-rehydratation de H_3BO_3. Il était intéressant d'étudier par la répétition de tels cycles, l'évolution de l'état physique de la substance. On distingue deux cas suivant que la déshydratation se fait en HBO_2 ou en produit "Y".

---

(1) En réalité, - ainsi qu'il ressort des courbes dessinées sur les figures, - l'abaissement de la température, bien que linéaire au début, se ralentit ensuite, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la température ambiante.

(2) Le niveau de x est défini par le pourcentage de HBO_2 transformé en H_3BO_3.

(3) Ces pertes peuvent être évaluées avec précision, par la différence des paliers H_3BO_3 au départ et à l'arrivée ; dans nos expériences ces pertes étaient comprises entre les limites 0,5 et 4 % au maximum.

a) Cyclage $H_3BO_3 \longleftrightarrow HBO_2$.

Trois cycles successifs de déshydratation-rehydratation sont effectués dans les conditions suivantes : la déshydratation de H_3BO_3 est opérée à la température constante T = 81°C, en atmosphère d'air sec ; quant à la rehydratation, nous avons suivi le mode opératoire décrit précédemment en 3°(a). Sur les courbes de la figure 23, les petites flèches indiquent les débuts de refroidissement et d'introduction simultanée d'air humide. La comparaison des courbes successives des trois cycles parcourus, conduit aux remarques suivantes :

1°) Pour le premier cycle, la température de déshydratation étant égale à T = 81°C, donc intermédiaire entre T_A et T_N (cf. § 2. b), la courbe $H_3BO_3 \longrightarrow HBO_2$ présente bien un point anguleux. Pour les deux autres cycles il faut admettre que la température T = 81°C est supérieure aux nouvelles températures de déshydratation normales T_{N_2} et T_{N_3} comme si le cyclage avait pour effet d'abaisser T_N suivant la suite de relations :

$$T_{N_1} \geqslant T_{N_2} \geqslant T_{N_3}, \text{ etc.}$$

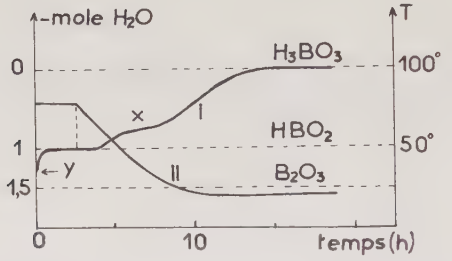


Figure 22 - Rehydratation d'un produit "Y". (Produit "Y" obtenu d'après la courbe a de la fig. 19).
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite).

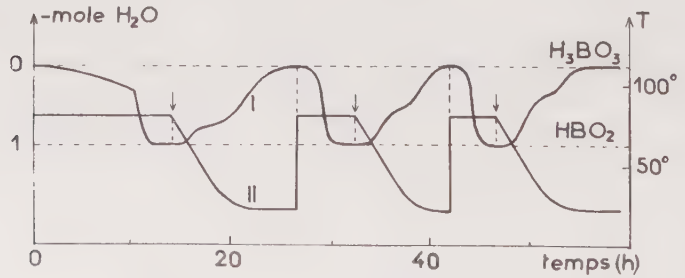


Figure 23 - Trois cycles successifs de déshydratation - rehydratation $H_3BO_3 \longleftrightarrow HBO_2$.
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite).

2°) En ce qui concerne les paliers x, on observe une tendance à l'élévation des niveaux successifs : pour les trois cycles enregistrés, on passe de $x_1 = 30$ à $x_2 = 50$ puis à $x_3 = 70$ % environ de HBO_2 transformé en H_3BO_3. La deuxième conséquence du cyclage réside ainsi en une augmentation très nette de la fraction plus facile à hydrater du HBO_2 initial.

b) Cyclage $H_3BO_3 \longleftrightarrow$ "Y".

Pour étudier l'influence du cyclage sur le niveau Y, il importe de conduire les déshydratations de façon à obtenir toujours des produits "Y", en opérant donc à des températures $T \leqslant T_A$. C'est dans ces conditions qu'ont été enregistrées les courbes de la figure 24 ; en les comparant entre elles, plusieurs conclusions se dégagent :

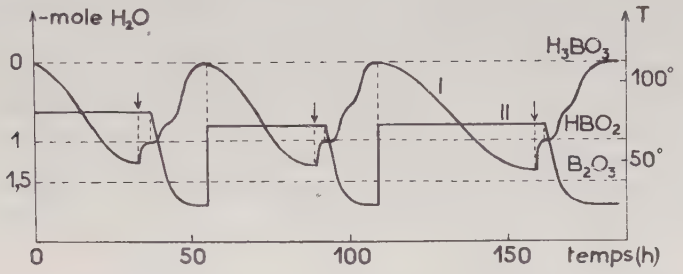


Figure 24 - Trois cycles successifs de déshydratation-rehydratation $H_3BO_3 \longleftrightarrow$ "Y" .
$T_1 = 79°C$ pour le premier cycle - $T_2 = T_3 = 73°C$ pour le 2e et 3e cycle.
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite).

1°) En ce qui concerne les parties relatives aux déshydratations, on remarque que les températures ne sont pas uniformes, puisque $T_1 = 79°C$ alors que $T_2 = T_3 = 73°C$. Il a fallu abaisser T pour les 2è et 3è cycles pour conserver toujours l'allure de la courbe de déshydratation en produit "Y". Nous voyons que le cyclage entraîne un abaissement de T_A, on a :

$$T_{A_1} \geqslant T_{A_2} \geqslant T_{A_3}, \text{ etc.}$$

2°) Le niveau Y se rapproche de plus en plus de celui de B_2O_3 par répétition du cyclage : il passe de $Y_1 = 84,0$ à $Y_2 = 85,3$ puis à $Y_3 = 90,0$ % de B_2O_3 formé (1). Ainsi malgré la température plus basse de la déshydratation au 2è et au 3è cycles, - T = 73°C au lieu de 79°C, - la proportion de B_2O_3 obtenu est de plus en plus forte.

5°) Mesures de densités.

a) Acide orthoborique H_3BO_3.

La densité de l'acide orthoborique, sous forme de cristaux broyés passant au tamis 100, refus au 150, a été trouvée égale à $1,50 \pm 0,01$ à 20°C, en bon accord avec les mesures de Tazaki : d = 1,50 (62). La même densité a encore été obtenue pour l'acide H_3BO_3 formé après rehydratation réversible, au bout d'un cycle complet ; il semble donc que, malgré l'effet de désagrégation du cyclage ; l'acide H_3BO_3 retrouve intégralement son état cristallisé initial.

---

(1) Le niveau Y est défini par le pourcentage de H_3BO_3 transformé en B_2O_3.

b) Acide métaborique HBO_2.

La littérature signale l'existence de trois variétés polymorphiques de l'acide métaborique :

- L'acide HBO_2-I, rhomboédrique, très difficile à obtenir, d = 2,46 (39).
- L'acide HBO_2-II, monoclinique, d = 2,044 (39-62).
- L'acide HBO_2-III, orthorhombique, d = 1,78, le plus courant, obtenu par déshydratation de H_3BO_3 à l'air libre (39-62).

Les mesures de densités, faites sur les différents échantillons de HBO_2 obtenus au cours de nos essais thermogravimétriques, conduisent aux résultats suivants :

1°) L'acide HBO_2 obtenu par déshydratation de H_3BO_3 en atmosphère sèche ou humide, possède une densité d = 1,77 ± 0,01.

2°) L'acide HBO_2 obtenu par rehydratation spontanée des produits "Y", à la température même de la déshydratation, a une densité un peu plus faible : d = 1,74 ± 0,01.

On peut ainsi affirmer que, de toute façon, nos échantillons de HBO_2 sont toujours du type III précédent : ils se présentent sour forme de poudre blanche, très fine, onctueuse, comme l'acide H_3BO_3.

c) Produits "Y".

Les divers échantillons "Y", - de compositions stoechiométriques comprises entre :

$$(B_2O_3)(H_2O)_{0,52} \text{ —— } (B_2O_3)(H_2O)_{0,46} ,$$

ont une densité moyenne d = 1,47 ± 0,01 ; ils ont conservé l'aspect granulaire primitif, mais sont très hygroscopiques et en outre très durs, malgré leurs densités, fait remarquable, particulièrement faibles.

B - OXYDE DE GERMANIUM HYDRATE -

L'oxyde de germanium précipité de sa solution aqueuse, ou préparé par hydrolyse du tétrachlorure $GeCl_4$, renferme toujours un peu d'eau, en quantité variable suivant les conditions de préparation.

En 1929, Schwarz (55) montre que l'on peut obtenir un GeO_2 contenant 3,3 % d'eau par déshydratation sous vide à 10°C, d'un oxyde de germanium préparé par hydrolyse de $GeCl_4$ à 0°C. En se référant à ce résultat expérimental, et soutenu dans cette voie par la forte présomption d'existence d'acide pentagermanique $H_2Ge_5O_{11}$ en solution aqueuse, Carpéni (7) suggère en 1948 la possibilité d'obtenir l'acide pentagermanique également à l'état solide. Cependant Brauer et Renner (4), à la suite de leurs mesures tensiométriques sur les hydrates de GeO_2 concluent en 1955 à l'inexistence d'hydrate défini de GeO_2 ; d'après eux, l'eau retenue par l'oxyde serait simplement de l'eau d'adsorption. Nous nous sommes proposés d'appliquer la méthode thermogravimétrique à l'étude de ce problème encore confus.

1°) Déshydratation à température linéairement croissante.

Etant donnée la diversité des modes de préparation des hydrates de l'oxyde de germanium, il a fallu définir des conditions bien déterminées de déshydratation pour pouvoir comparer les différents échantillons entre eux. Ces conditions opératoires sont les suivantes :

- Chauffage à température linéairement croissante, à allure de 150°/h, jusqu'à 1000°C.

- Atmosphère d'air saturé d'eau à la température ambiante (soit 22°C environ).
- Poids initial de produit analysé : 900 mg environ, ce qui permet une précision de 0,1 % sur le pourcentage en eau.

a) GeO_2 obtenu par évaporation lente d'une solution entre 20 et 25°C.

La solubilité de GeO_2 dans l'eau est environ trois fois plus grande à 100° qu'à 25°C. On pouvait espérer mettre à profit cette variation de solubilité pour précipiter du GeO_2 par refroidissement d'une solution saturée à 100°C. Malheureusement, comme nous l'avons déjà signalé, les solutions de GeO_2 restent très facilement en sursaturation, même si on essaie d'ajouter des germes solides pour amorcer la cristallisation.

Nous avons donc préparé du GeO_2 par évaporation à la température ambiante (entre 20 et 25°C) de la solution sursaturée 0,12 M, dans un dessicateur à chlorure de calcium sous vide. On obtient après quelques jours un dépôt brillant de GeO_2 hydraté, qu'on détache et qu'on broie. La perte d'eau par chauffage est représentée par la courbe a de la figure 25, où nous avons porté en abscisse la température, et en ordonnée l'eau d'hydratation exprimée en pourcentage d'eau par rapport au produit anhydre. On voit que l'oxyde desséché sur Cl_2Ca contient 1,0 % d'eau. La déshydratation, à peu près nulle au début, s'accélère après 200°C, en se poursuivant d'une manière continue jusqu'à 700 ou 800°C.

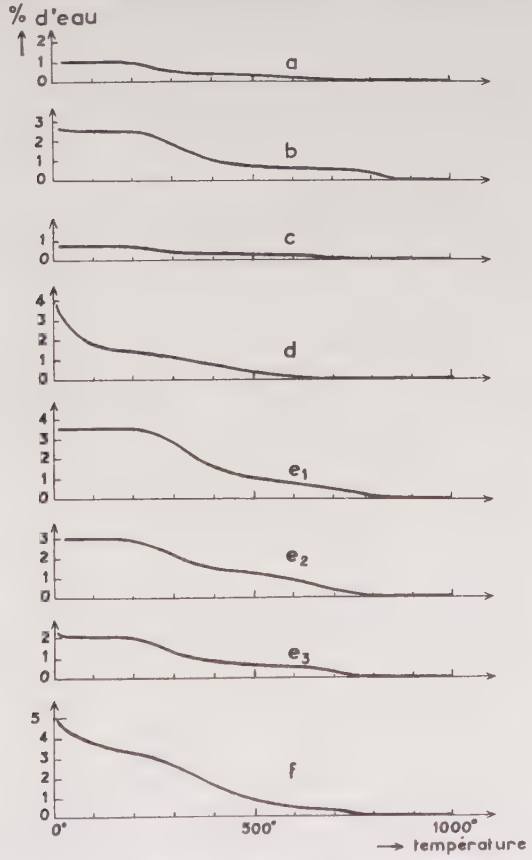


Figure 25 - Déshydratation de différents échantillons hydratés de l'oxyde de germanium GeO_2.

b) GeO_2 obtenu par évaporation rapide d'une solution à 80°C environ.

La solution sursaturée de GeO_2 est évaporée dans une étuve portée à 110°C : la température de la solution se maintient aux environs de 80°C au cours de cette opération. On obtient un dépôt de GeO_2 en forme d'écailles brillantes, qu'on détache et qu'on broie. Le produit (cf. courbe b de la figure 25), renferme 2,6 % d'eau au départ : on obtient ainsi un oxyde plus hydraté par évaporation de la solution à 80°C qu'à 25°C ! L'eau semble assez fortement liée, puisqu'il faut atteindre 210°C pour voir la déshydratation s'effectuer d'une manière nette. Là aussi les dernières traces d'eau s'en vont difficilement.

c) GeO_2 obtenu par précipitation dans une solution portée à l'ébullition.

On concentre par ébullition dans un ballon de quartz une solution sursaturée de GeO_2. On obtient un précipité pulvérulent de GeO_2 que l'on laisse déposer en abandonnant le ballon à la température ambiante. Le dépôt pulvérulent, séché sous vide sur Cl_2Ca ne renferme que 0,7 % d'eau, comme on peut le voir sur la courbe c de la figure 25 : là aussi le départ de l'eau s'effectue après 200°C. Il est assez curieux de constater que l'on obtient des composés si différents quant à l'hydratation, en opérant dans des conditions si voisines. Ce fait peut cependant être attribué à l'agitation qui augmenterait le degré d'instabilité de la sursaturation dans le cas où la solution est concentrée par ébullition.

d) GeO_2 obtenue par congélation d'une solution sursaturée.

On congèle complètement une solution sursaturée de GeO_2, puis on la laisse fondre vers 1 ou 2°C. On constate que la congélation a fait cesser la sursaturation, et on obtient au fond du vase un dépôt de GeO_2 que l'on sèche sous vide. L'oxyde obtenu (cf. courbe d de la figure 25) contient 4,0 % d'eau au départ. Une partie de l'eau, faiblement liée, s'en va dès le début de chauffage. La deuxième fraction de l'eau ne part qu'au-dessus de 200°C.

e) GeO_2 obtenu par précipitation nitrique.

Pugh (51) en 1929, puis Brauer et Müller (3) en 1956 montrent que la solubilité du GeO_2 est fortement diminuée par addition d'acide sulfurique ou nitrique. On prépare donc de l'oxyde de germanium hydraté par addition d'acide nitrique pur de densité 1,33 à une solution sursaturée de GeO_2, à des températures bien définies. L'acide nitrique est ajouté lentement pour ne pas modifier la température de la solution, et le volume total versé est égal à celui de la solution, de GeO_2 utilisé. Afin de vérifier l'influence de la température sur l'hydratation du produit, différents échantillons sont préparés par précipitation aux températures définies suivantes : 0, 20 et 50°C. Ces produits, filtrés et séchés sous vide sur de la potasse, sont pratiquement exempts d'acide nitrique (moins de 0,1 %).

Les courbes de déshydratation de ces trois échantillons préparés à 0°, 20° et 50°C sont représentées respectivement en e_1, e_2 et e_3 sur la figure 25. Ces essais montrent que GeO_2 précipité par l'acide nitrique est d'autant plus hydraté qu'il a été précipité à température plus basse.

f) GeO_2 obtenu par précipitation nitrique à partir d'un germanate sodique.

On prépare une solution de germanate de sodium NaH_3GeO_4 à laquelle on ajoute lentement de l'acide nitrique pur, en maintenant la température à 0°C. On a d'abord un précipité de polygermanate sodique qui se redissout dans un excès d'acide nitrique. La solution limpide, abandonnée un jour à 0°C laisse déposer un précipité fin de GeO_2, qui est filtré, lavé à l'acide nitrique, et séché sous vide sur la potasse. L'analyse montre qu'il s'agit bien d'un GeO_2 pur, exempt de germanate ou d'acide nitrique libre. Le composé, renfermant 5 % d'eau, commence à se déshydrater dès le début du chauffage (cf. courbe f de la figure 25).

Après le départ de l'eau d'adsorption, faiblement liée, la courbe présente une inflexion vers 170°C, et le produit renferme alors 3,5 % d'eau.

2°) Etude de la rehydratation.

Il était intéressant de savoir si la réaction de déshydratation était réversible, c'est-à-dire si les oxydes de germanium totalement ou partiellement déshydratés par chauffage étaient susceptibles de se rehydrater par refroidissement en atmosphère d'air humide. Tous nos essais à ce sujet ont abouti à des résultats négatifs : l'oxyde de germanium se déshydrate par chauffage, mais ne se rehydrate plus, quel que soit son degré de déshydratation. Nous reportons ci-dessous l'une de nos expériences qui montre bien l'irréversibilité de la déshydratation.

On reprend l'expérience, représentée par la courbe f de la figure 25, relative à la déshydratation d'un oxyde de germanium renfermant 5 % d'eau, c'est-à-dire l'échantillon le plus hydraté que l'on ait réussi à obtenir. Au lieu de poursuivre la déhydratation jusqu'à 1000°C, on l'interrompt en arrêtant le chauffage quand la température atteint 210°C : comme on peut le voir sur la figure 26, la substance ne contient plus alors que 3 % d'eau. Si on la laisse refroidir dans le courant d'air humide (air saturé d'eau à la température ambiante), on observe bien une augmentation de poids par fixation d'eau, et l'hydratation atteint même 8 %. En réalité, cette eau fixée est simplement de l'eau d'adsorption, car il suffit d'envoyer de l'air sec ou d'élever la température de quelques degrés seulement au-dessus de la température ambiante, pour que toute l'eau fixée disparaisse aussitôt, et l'on retombe sur l'hydrate à 3 % d'eau. Le rétablissement du chauffage à 150°/h n'amorce une nouvelle déshydratation qu'au-dessus de 220°C.

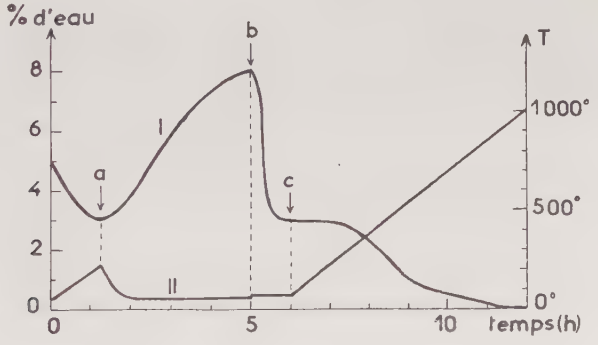


Figure 26 - Rehydratation de GeO_2 partiellement déshydraté.
a : arrêt de chauffage - b : augmentation de la température de 3 ou 4°C - c : reprise du chauffage à 150°/h.
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite).

C - POLYBORATES POTASSIQUES -

L'étude thermogravimétrique de ces sels est susceptible de fournir des renseignements supplémentaires sur la structure des édifices polyboriques à l'état solide. Nous nous sommes limités aux sels potassiques : le tétraborate et les deux pentaborates mono- et dipotassique, le dernier étant encore peu connu.

I - TETRABORATE DIPOTASSIQUE $K_2B_4O_7 \cdot 4\ H_2O$

En 1930 Hackspill et Kieffer (29) remarquaient déjà que sur les quatre molécules d'eau d'hydratation du borax potassique, deux partaient d'une manière rapide par chauffage à température croissante, et les deux autres plus lentement, sans qu'il y eût toutefois une nette discontinuité entre ces deux phénomènes. Nous avons repris cette étude à l'aide de la méthode thermogravimétrique afin de voir s'il ne serait pas possible de mettre en évidence la formation de différents hydrates intermédiaires au cours de la déshydratation. Les essais ont été effectués sur un produit Prolabo "R. P.", broyé, passant au tamis 100, refus au 150. L'analyse électrométrique de la substance conduisait à la formule $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ à moins de 0,5 % près.

1°) Déshydratation à température linéairement croissante et mesures de densités.

En faisant varier l'allure de chauffage d'une part, le degré d'humidité de l'atmosphère d'autre part, on obtient en général des courbes du type a représenté sur la figure 27, c'est-à-dire, à peu de chose près, ce qu'avaient obtenu Hackspill et Kieffer en opérant d'une manière différente. Toutefois dans certaines conditions de chauffage à allure très lente (10°/h) et en atmosphère riche en vapeur d'eau (air saturé d'eau à 95°C) nous avons réussi à obtenir une courbe reproductible, représentée en b sur la figure 27, où apparaissent d'une manière nette les différentes étapes d'hydratation du borax potassique.

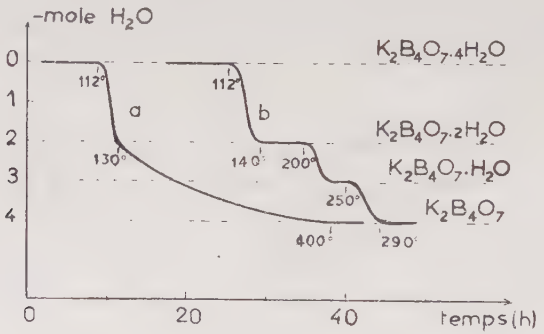


Figure 27 - Déshydratation de $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$.
En atmosphère d'air saturé d'eau à 20°C : courbe a
En atmosphère d'air saturé d'eau à 95°C : courbe b.

On peut donc considérer au cours de la déshydratation du borax potassique les trois réactions successives suivantes :

$$K_2B_4O_7 . 4\ H_2O \longrightarrow K_2B_4O_7 . 2\ H_2O + 2\ H_2O \qquad (1)$$

$$K_2B_4O_7 . 2\ H_2O \longrightarrow K_2B_4O_7 . H_2O + H_2O \qquad (2)$$

$$K_2B_4O_7 . H_2O \longrightarrow K_2B_4O_7 + H_2O \qquad (3)$$

Pour des atmosphères réactionnelles pauvres en vapeur d'eau, ou pour des régimes de chauffage trop rapides, ces trois réactions peuvent ne plus être distinctes, comme par exemple dans le cas de la courbe a de la figure 27. La comparaison des deux courbes a et b de cette dernière figure montre de plus, que

quelle que soit la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère réactionnelle, la température de déshydratation commençante T_m est toujours la même et égale à 112°C. Remarquons aussi le fait curieux, que le composé anhydre est obtenu à température d'autant plus basse que la déshydratation est effectuée en air plus humide.

Les mesures de densité des différents hydrates, formés aux divers paliers de la courbe b précédente, conduisent aux résultats suivants :

$K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ ..... : d = 1,945 ± 0,005

$K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$ ..... : d = 2,14 ± 0,005

$K_2B_4O_7 . H_2O$ ..... : d = 2,10 ± 0,005

$K_2B_4O_7$ ..... : d = 2,455 ± 0,005

2°) Déshydratation isotherme.

Ayant montré précédemment (cf. chap. II, § III. A. 2) qu'au même titre que la tensiométrie (méthode statique), la thermogravimétrie isotherme, en atmosphère conditionnée à $p_{(H_2O)}$ variable, permettait d'atteindre, les tensions de dissociation $P_{(H_2O)}$ des composés hydratés, nous avons appliqué ce procédé au borax potassique, en cherchant à obtenir, en fonction des pressions partielles $p_{(H_2O)}$ de l'atmosphère réactionnelle, les températures minima T_m de déshydratation : à cette température, il y a, en fait, équilibre entre la tension $P_{(H_2O)}$ de la vapeur d'eau provenant de la dissociation, et la pression partielle $p_{(H_2O)}$ de la vapeur d'eau de l'air entourant le creuset dans le four.

La courbe de la figure 28 montre que, dans le cas du borax potassique, T_m augmente d'abord linéairement avec la température du point de rosée, puis brusquement, se fixe à une valeur limite, T_{m1}, égale à 111 ± 1°C. Ainsi au-dessus de cette température limite T_{m1}, la déshydratation de $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ a lieu quelle que soit l'humidité de l'air en présence.

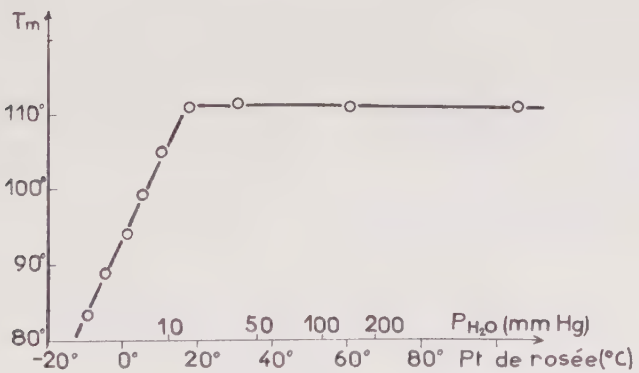


Figure 28 - Variation de la température minimum T_m de déshydratation de $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ en fonction soit de la pression partielle (échelle d'abscisse supérieure), soit du point de rosée (échelle inférieure) de l'atmosphère réactionnelle.

Comme le départ d'eau relatif à la courbe de la figure 28 concerne l'étape $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O \longrightarrow K_2B_4O_7 . 2\ H\ O + 2\ H_2O$, l'utilisation de la formule de Clapeyron-Clausius

$$\frac{\partial \text{ Log } P_{(H_2O)}}{\partial\ 1/T} = 2,303\ \frac{\partial \log P_{(H_2O)}}{\partial\ 1/T} = -\frac{\Delta\ H}{R}$$

permet d'atteindre l'enthalpie molaire ΔH de cette déshydratation. Il suffit pour cela de porter (cf. fig. 29) $\log P_{(H_2O)} = f(\frac{1}{T})$, en exprimant T en (°K), c'est-à-dire: $T = T_m + 273$. La mesure de la pente de cette courbe conduit à la valeur de ΔH, entre 85 et 111°C, en prenant $R = 1,986$ cal. mole^{-1} degré$^{-1}$:

$$\Delta H = -\ 2,303 \times 1,986\ \frac{\Delta \log P}{\Delta\ 1/T} = 4,575 \times 4,53 \times 10^3$$

d'où $$\Delta H = 20\,700 \text{ cal. mole}^{-1}.\ (1)$$

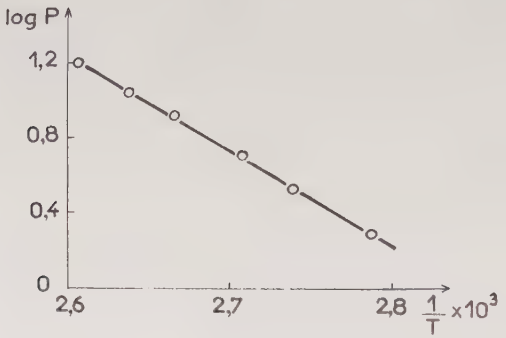


Figure 29 - Variation de log P = f(1/T) relative à la réaction : $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O \longrightarrow K_2B_4O_7 . 2\ H_2O + 2\ H_2O$.

3°) Préparation de $K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$ par voie humide.

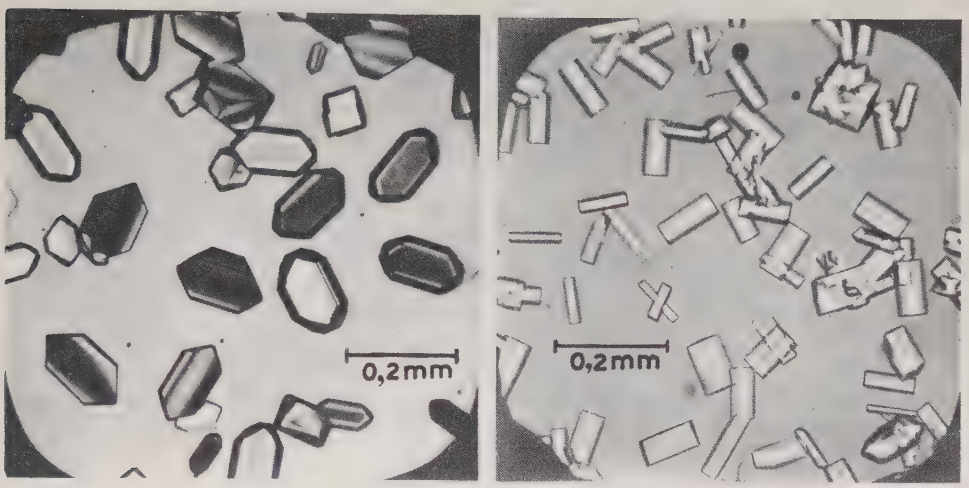
Les essais thermogravimétriques précédents ayant montré qu'il était possible d'obtenir du borax potassique dihydraté à des températures relativement basses, on pouvait se demander si ce composé était susceptible de se former aussi, directement, à partir d'une solution saturée aqueuse. On sait, d'après le diagramme de solubilité du système $B_2O_3/KBO_2/H_2O$ (1), que le borax potassique n'a plus une solubilité congruente (2) à haute température : c'est en prenant une solution de taux $\frac{K}{B} = 0,65$ que l'on peut espérer voir cristalliser le tétraborate avec le plus de probabilité. Par évaporation lente d'une telle solution à 114°C environ, et par amorçage de la cristallisation avec des germes de $K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$ obtenu par thermogravimétrie (cf. courbe b de la figure 27), on a pu obtenir des

---

(1) A titre de comparaison, la chaleur de sublimation de la glace, calculée à 100°C est d'environ : 11 900 cal.mole^{-1}.

(2) Sa solution saturée ne laisse plus cristalliser le borax potassique lui-même, mais un autre sel, le pentaborate dipotassique.

cristaux de borax potassique dihydraté. Ces cristaux sont durs et adhèrent fortement à la paroi du vase de pyrex dans lequel on les prépare. Ils se présentent au microscope (cf. fig. 30), sous forme de bâtonnets prismatiques, nettement différents des bipyramides tronquées du tétrahydrate.



$K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ $K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$

Figure 30 - Borax potassique : tétrahydrate et dihydrate.

Le dihydrate $K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$ se rehydrate rapidement à l'air pour redonner le tétrahydrate. Sa densité, d = 2,14 + 0,005, est la même que celle du dihydrate préparé par thermogravimétrie. L'analyse électrométrique vérifie bien la formule $K_2B_4O_7 . 2\ H_2O$.

II - PENTABORATE MONOPOTASSIQUE $KB_5O_8 . 4\ H_2O$

En 1930, Hackspill et Kieffer (29) indiquaient déjà que sur les quatre molécules d'eau d'hydratation du pentaborate monopotassique, la dernière s'en allait plus lentement par chauffage à température croissante. Là aussi, nous avons voulu préciser la nature des différentes molécules d'eau, en cherchant à mettre en évidence des hydrates intermédiaires au cours de la déshydratation. Les essais ont été effectués sur un échantillon de pentaborate monopotassique recristallisé, broyé, passant au tamis 100, refus au 150. L'analyse électrométrique conduisait à la formule $KB_5O_8 . 4\ H_2O$ à moins de 0,5 % près.

1°) Déshydratation à température linéairement croissante.

On obtient en général des courbes de déshydratation du type a de la figure 31, c'est-à-dire à peu de chose près, identiques à celles obtenues par Hackspill et Kieffer à l'aide d'une méthode différente. En opérant cependant en atmosphère riche en vapeur d'eau (air saturé d'eau à 90°C) et en régime de chauffage assez lent (20°/h), il a été possible d'obtenir une courbe du type b, indiquant d'une manière assez nette la formation d'un pentaborate monopotassique

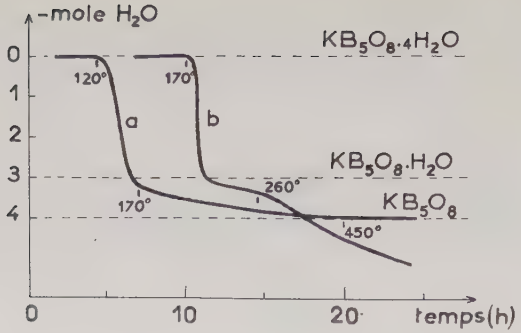


Figure 31 - Déshydratation de $KB_5O_8.4\,H_2O$.
En atmosphère d'air saturé d'eau à 20°C : courbe a
En atmosphère d'air saturé d'eau à 90°C : courbe b.

monohydraté (1). On peut donc dire que la déshydratation se fait par étapes successives d'après les réactions :

$$KB_5O_8.4\,H_2O \longrightarrow KB_5O_8.H_2O + 3\,H_2O$$

$$KB_5O_8.H_2O \longrightarrow KB_5O_8 + H_2O$$

La comparaison des courbes a et b montre le rôle considérable joué par le degré d'humidité de l'atmosphère sur la sublimation de H_3BO_3 à partir du sel.

Les mesures de densités conduisent aux résultats suivants :

$KB_5O_8.4\,H_2O$ ..... : d = 1,74 ± 0,005

KB_5O_8 (2) ..... : d = 1,92 ± 0,01

2°) Déshydratation isotherme.

De la même façon que pour le tétraborate dipotassique, l'étude de la déshydratation isotherme a porté sur la détermination des températures minima de déshydratation T_m en fonction des pressions partielles $p_{(H_2O)}$, ou des températures des points de rosée de l'atmosphère réactionnelle. La figure 32 montre que T_m augmente linéairement avec le point de rosée. La représentation de la fonction $\log P_{(H_2O)} = f(1/T)$ (en posant $T = T_m + 273°$) permet de déterminer l'enthalpie de déshydratation molaire ΔH. La figure 33 donne la pente :

$$\frac{\Delta \log P_{(H_2O)}}{\Delta \log 1/T} = -\frac{\Delta H}{2,303\,R}$$

---

(1) Malheureusement dans le cas du pentaborate monopotassique, le phénomène propre de la déshydratation est perturbé par la sublimation de H_3BO_3 à partir du sel. Cette perte supplémentaire de poids est d'autant plus importante que l'allure de chauffage est plus lente, et que l'atmosphère est plus riche en vapeur d'eau. C'est pourquoi nous avons été amenés à faire un compromis dans le choix de ces deux derniers facteurs.

(2) Produit final de la courbe a de la figure 31.

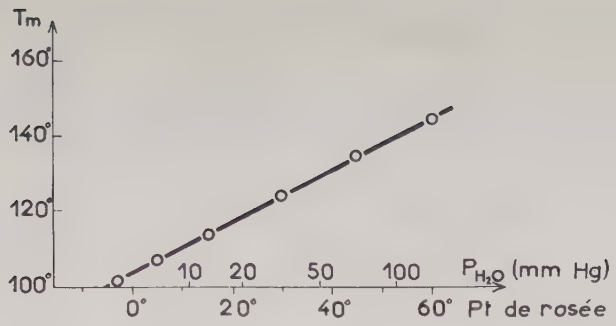


Figure 32 - Variation de la température minimum T_m de déshydratation de $KB_5O_8.4\,H_2O$ en fonction, soit de la pression partielle (échelle d'abscisse supérieure), soit du point de rosée (échelle inférieure) de l'atmosphère réactionnelle).

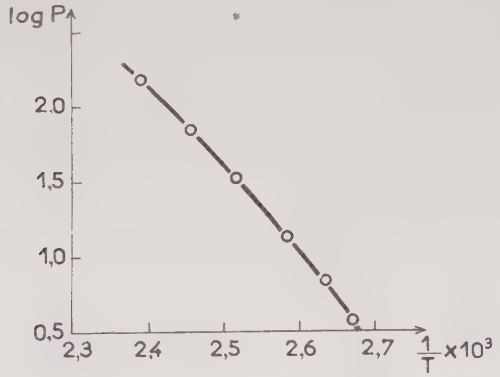


Figure 33 - Variation de log P = f(1/T) relative à la réaction :
$KB_5O_8.4\,H_2O \longrightarrow KB_5O_8.H_2O + 3\,H_2O$

On constate, qu'entre 106 et 134°C, cette pente est pratiquement constante, et égale à $-5,8.10^3$ ce qui conduit à :

$$\Delta H = 26\,500 \text{ cal. mole}^{-1}$$

III - PENTABORATE DIPOTASSIQUE $K_2HB_5O_9.2\,H_2O$

Ce sel, préparé pour la première fois par Auger (1) en 1925, confirmé par Menzel (45) en 1927, puis par Carpéni (10) en 1954, figure encore très peu dans la littérature chimique. La principale cause de la suspicion dont il est entouré réside sans doute dans son mode de préparation assez délicat. On obtenait jusqu'à maintenant, dans les meilleures conditions, des microcristaux visibles seulement au microscope sous la forme de fines aiguilles. Ces amas microcristallins, imprégnés d'eau mère, se prêtent mal à une étude thermogravimétrique efficace ; c'est pourquoi nous avons été amenés à préciser avant tout, les con-

ditions de préparation du pentaborate dipotassique en vue de l'obtention de cristaux bien formés et plus gros.

1°) Préparation de $K_2HB_5O_9.2\,H_2O$. Point de transformation.

Nous pouvons distinguer trois phases principales dans la préparation du pentaborate dipotassique :

a) Obtention de germes cristallins.

On concentre lentement à chaud une solution de borate de potassium de taux de neutralisation $\frac{K}{B} = 0,40$. La cristallisation ne s'amorce en général que dans une solution passablement sursaturée (1), et le tout se prend rapidement en masse : l'agglomérat, dur et compact, est composé d'un enchevêtrement de très fines aiguilles de pentaborate dipotassique. On utilise cette technique grossière uniquement pour la production de germes cristallins.

b) Préparation de microcristaux isolés.

On concentre lentement à chaud une solution de pentaborate dipotassique, en l'amorçant de temps en temps avec des germes obtenus au cours de l'opération précédente. Quand la solution arrive à saturation, les germes grossissent lentement et on obtient ainsi de fines aiguilles de longueur variable, les plus longues pouvant atteindre 0,1 à 0,2 mm.

c) Croissance des microcristaux.

On sélectionne par sédimentation fractionnée les plus gros cristaux contenus dans la bouillie cristalline obtenue précédemment, et on les laisse grossir dans une solution saturée de ce sel, entre 100 et 110°C. On obtient ainsi de beaux cristaux visibles à l'œil nu (1 à 2 mm de long), présentant des angles de 60 ou 120° (cf. fig. 34). L'analyse électrométrique conduit à la formule $K_2HB_5O_9.2\,H_2O$.

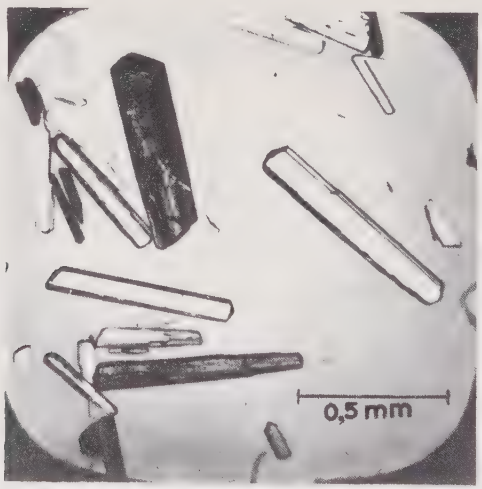


Figure 34 - Cristaux de pentaborate dipotassique $K_2HB_5O_9.2\,H_2O$

(1) La solution reste facilement en sursaturation, il arrive parfois même que l'on obtienne, après évaporation lente, une masse vitreuse, amorphe.

Ces cristaux sont biréfringents, et leur dissolution dans l'eau est très lente, malgré leur grande solubilité. Ils se conservent très bien au contact de l'air humide.

En présence de sa solution saturée à la température ambiante, le pentaborate dipotassique est instable : on observe l'apparition de cristaux de tétraborate $K_2B_4O_7 . 4\ H_2O$ et de pentaborate monopotassique $KB_5O_8 . 4\ H_2O$ aux dépens du pentaborate dipotassique. A température élevée, on observe le phénomène inverse. Nous avons essayé de déterminer la température de la transformation réversible

$$6\ K_2HB_5O_9 . 2\ H_2O + 13\ H_2O \rightleftharpoons 5\ K_2B_4O_7 . 4\ H_2O + 2\ KB_5O_8 . 4\ H_2O$$

en maintenant à différentes températures les trois variétés de polyborates potassiques en présence d'une solution saturée de pentaborate dipotassique, c'est-à-dire de taux de salification $\frac{K}{B} = 0,40$. Les trois sortes de cristaux restent en équilibre pour la température $T_t = 52 \pm 2°C$. Pour $T < T_t$, le sel $K_2HB_5O_9 . 2\ H_2O$ disparait au profit des deux autres, et pour $T > T_t$, c'est le contraire qui se produit.

2°) Cycles de déshydratation-rehydratation.

Des cycles de déshydratation (chauffage à allure de 50°/h), et de rehydratation (refroidissement à allure de - 50°/h), en atmosphère d'air saturé d'eau à 25°C, ont été effectués sur les "gros" cristaux obtenus précédemment. On distingue deux cas :

a) Déshydratation réversible.

Tant que l'on ne dépasse pas la température de chauffage de 360°C environ, la déshydratation est parfaitement réversible. Les deux molécules d'eau s'en vont successivement (cf. fig. 35), et par refroidissement on observe une courbe de rehydratation symétrique de celle de la déshydratation. En répétant ce cycle plusieurs fois de suite, on retrouve toujours exactement la courbe initiale a. On

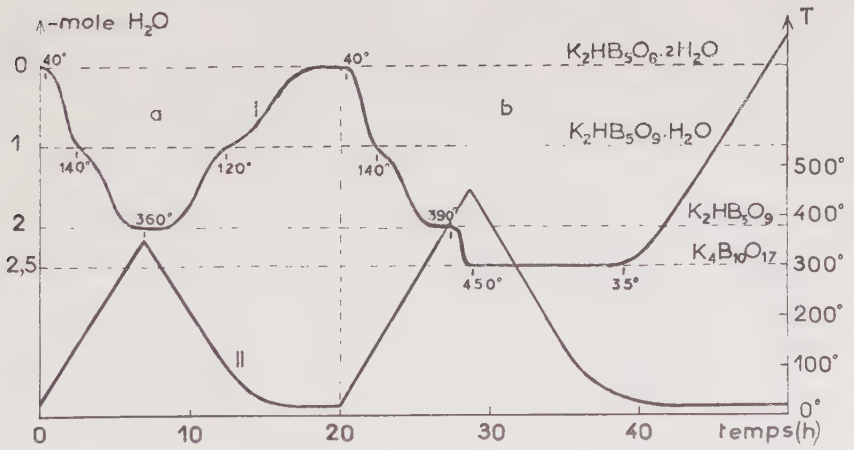


Figure 35 - Déshydratation réversible et irréversible de $K_2HB_5O_9 . 2\ H_2O$
I : courbe des poids (ordonnées de gauche)
II : courbe des températures (ordonnées de droite).

peut donc dire que la déshydratation se fait, par étapes successives, d'après les réactions réversibles :

$$K_2HB_5O_9.\,2\,H_2O \rightleftharpoons K_2HB_5O_9.\,H_2O + H_2O \qquad (1)$$

$$K_2HB_5O_9.\,H_2O \rightleftharpoons K_2HB_5O_9 + H_2O \qquad (2)$$

b) Déshydratation irréversible.

Si on dépasse la température de 360°C environ au cours du chauffage, la dernière fraction d'eau s'en va d'une manière irréversible (cf. courbe b de la figure 35), suivant la réaction :

$$2\,K_2HB_5O_9 \longrightarrow K_4B_{10}O_{17} + H_2O$$

Le composé obtenu ne se rehydrate plus réversiblement ; toutefois, à froid, le produit étant hygroscopique, il reprend de l'eau, et cette absorption est même si forte qu'elle conduit à la formation d'une solution visqueuse.

3°) Mesures de densités.

Il est intéressant de constater la diminution progressive de la densité au cours des différentes étapes de la déshydratation. Le départ de l'eau de constitution du sel entraîne par contre une notable augmentation de densité :

$K_2HB_5O_9.\,2\,H_2O$ ..... : d = 2,15 ± 0,005

$K_2HB_5O_9.H_2O$ ..... : d = 2,09 ± 0,01

$K_2HB_5O_9$ ..... : d = 1,97 ± 0,01

$K_4B_{10}O_{17}$ ..... : d = 2,23 ± 0,01

D - POLYGERMANATES POTASSIQUES -

Nous nous sommes bornés à l'étude thermogravimétrique des polygermanates potassiques en équilibre avec leurs solutions aqueuses.

Pour avoir des résultats comparables, nous avons utilisé un mode opératoire identique pour les différents échantillons analysés : le produit était d'abord séché, dans la thermobalance même, à 32°C jusqu'à poids constant, puis on effectuait un cycle de déshydratation-rehydratation à 50°/h ; cette série d'opérations était finalement répétée une deuxième fois. Tous ces essais étaient réalisés en atmosphère d'air saturé d'eau à 24°C.

La littérature signale l'existence de deux types différents de polygermanate potassique : le pentagermanate et l'heptagermanate.

1°) Pentagermanate dipotassique, amorphe.

Carpéni et Tchakirian (64) montrent en 1948, que par neutralisation d'acide germanique en milieu concentré en chlorure de potassium (KCl 2M), il apparaît au voisinage du point isohydrique (zone $8,0 \leqslant pH \leqslant 10,2$), un précipité blanc, auquel l'analyse électrométrique attribue invariablement la formule $Ge_5O_{11}K_2$. aq. . Des spectres de diffraction aux rayons X montrent que ce composé est amorphe. On trouve sur la figure 36, en a, le comportement thermogravimétrique, assez caractéristique du produit en question : par séchage à 32°C, il reste 15,5 % d'eau. Le chauffage provoque le départ de l'eau d'une manière régulière jusqu'à 350°C environ. Le premier cyclage conduit à un produit moins hydraté : 11 % d'eau à 32°C au deuxième cycle, au lieu de 15,5 % au premier.

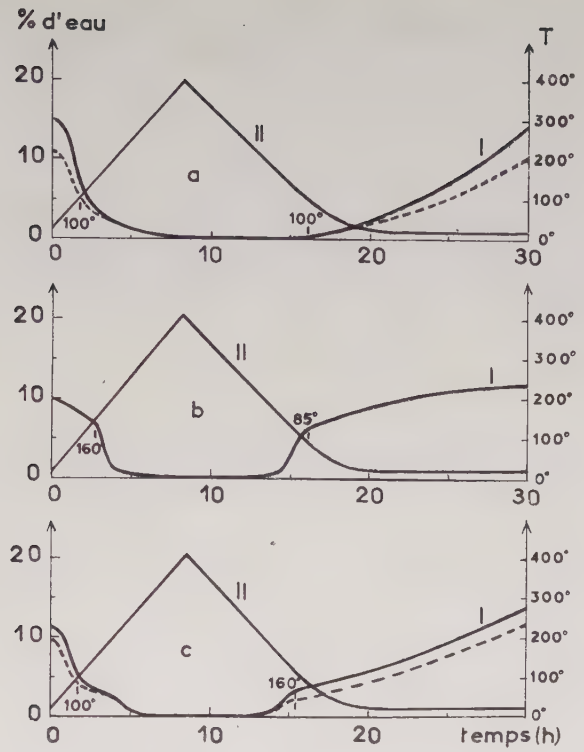


Figure 36 - Cycles de déshydratation - rehydratation de polygermanates potassiques. a : Pentagermanate potassique $K_2Ge_5O_{11}$. aq., amorphe - b : Heptagermanate potassique $K_3HGe_7O_{16}$. 4 H_2O, cristallisé - c : Pentagermanate potassique ayant évolué avec le temps.
I : courbes des poids (ordonnées de gauche)
II : courbes des températures (ordonnées de droite)
——— : 1e cycle
------ : 2e cycle (dans l'essai b, les deux cycles sont confondus)

2°) Heptagermanate potassique, cristallisé.

En 1953, Nowotny et Wittman, en étudiant à l'aide des spectres de diffraction de rayons X, les produits obtenus par hydrolyse à chaud de germanates alcalins fondus, mettent en évidence la formation de polygermanates cristallisés, hydratés, de structure zéolithique. Après leur avoir attribué d'abord (48) la formule générale $MeH_3Ge_2O_6$ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs), des études plus poussées les conduisent plus tard, en 1954, à adopter une nouvelle formule $Me_3HGe_7O_{16}$. 4 H_2O qui traduirait le mieux, d'après eux, les résultats des spectres de diffraction de rayons X (49-50).

Nous avons effectué des cycles de déshydratation-rehydratation sur des polygermanates cristallisés obtenus par hydrolyse à chaud : la courbe b de la figure 36 est relative à un pentagermanate potassique "hydrolysé" par chauffage à reflux avec de l'eau bidistillée, pendant environ 48 heures (le taux, rapport $\frac{K}{Ge}$, du sel, passe au cours de l'opération, de 0,40 à 0,45). Le composé renferme

10 % d'eau à 32°C ; la déshydratation, lente jusqu'à 160°C, s'accélère après cette température et s'achève vers 350°C. Le deuxième cycle est identique au premier.

La courbe c de la figure 36 correspond à un pentagermanate potassique, laissé en présence de sa solution mère pendant 5 mois, à la température ambiante : le taux du sel passe de 0,40 à 0,43, alors que la solution s'est considérablement appauvrie en ions K^+. On obtient des courbes thermogravimétriques intermédiaires entre celles obtenues dans les deux cas précédents. Ceci laisse supposer que le pentagermanate amorphe aurait subi une lente évolution vers la cristallisation ; les spectres de rayons X confirment d'ailleurs cette hypothèse, en révélant l'apparition des anneaux de diffraction caractéristiques de l'heptagermanate cristallisé.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

I - EQUILIBRES DE CONDENSATION-DEGRADATION DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES BORIQUES ET GERMANIQUES

Les courbes représentant les variations de conductivité ou de pH des solutions d'acides borique ou germanique en fonction de la dilution, ne peuvent s'interpréter par l'existence des seuls acides monomères H_3BO_3 et H_4GeO_4. On est obligé, pour expliquer les variations anormales de conductivité ou de pH observées, d'admettre la condensation des acides monomères en isopolyacides plus dissociés. Quant à l'interprétation sur la nature de ces acides condensés, il existe deux points de vue différents : le premier suppose que l'on peut avoir en solution plusieurs espèces d'acides condensés, comme cela se produit dans le domaine du solide. Le second point de vue, défendu par Carpéni, en s'appuyant sur l'existence d'un point isohydrique dans les courbes de titrage des acides borique et germanique (8-9-11-13-14), admet la possibilité d'un équilibre de condensation-dégradation unique entre deux acides seulement, - le monomère HA et le condensé H_zA_n, - suivant la relation :

$$n\,HA \rightleftharpoons H_zA_n$$

Nous adoptons ce dernier point de vue, qui présente le gros avantage de la simplicité (1). On peut essayer, au moyen de calculs simples, basés sur la loi d'action de masse, de déterminer approximativement la constitution des acides condensés.

A - EXPOSE THEORIQUE -

1°) Mise en équations.

D'une manière générale, si on considère l'équilibre de dissociation d'un acide monomère, monobasique, HA, de constante de dissociation K_1, on a la relation (2) :

$$[A^-][H^+] = K_1[HA] \qquad (1)$$

---

(1) Cette conception est parfaitement compatible avec tous les résultats expérimentaux acquis jusqu'à ce jour, il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir des hypothèses plus compliquées.

(2) Les calculs n'étant qu'approchés, nous confondrons dans ce qui suit, les "activités" avec les "concentrations".

Supposons, qu'en solution concentrée, cet acide soit susceptible de se condenser suivant la réaction réversible :

$$n\,HA \rightleftharpoons H_zA_n + aq. \qquad (2)$$

où n est le degré de condensation (nombre d'atomes de métal ou métalloïde par molécule de complexe) et z la basicité de l'acide condensé. En appelant k_c la constante de condensation de l'acide, on aura (1) :

$$[H_zA_n] = k_c[HA]^n \qquad (3)$$

L'acide condensé peut se dissocier à son tour suivant la réaction globale :

$$H_zA_n \rightleftharpoons A_n^{z-} + z\,H^+ \qquad (4)$$

Si on appelle K_n^* la constante de dissociation globale de cet acide, on a la relation :

$$[A_n^{z-}][H^+]^z = K_n^*[H_zA_n] = K_n^* k_c[HA]^n \qquad (5)$$

La solution étant électriquement neutre, on pourra écrire, en négligeant les ions OH^- de l'eau (2) :

$$[A^-] + z\,[A_n^{z-}] = [H^+] \qquad (6)$$

Nous supposerons au cours de nos calculs que l'acide HA est très peu dissocié et peu condensé ; on pourra alors négliger les ions monomères A^- ainsi que l'acide H_zA_n et les ions condensés A_n^{z-} par rapport à la concentration totale en acide HA non dissocié (3).

Pour simplifier l'écriture, nous poserons :

$$[H^+] = h$$

$$[A^-] = x$$

$$[A_n^{z-}] = y$$

$$[HA] = c = \frac{1}{V}$$

2°) Variation de la conductivité avec la dilution

On peut considérer la conductivité de la solution comme la somme des conductivités partielles dues aux différents ions. Ces ions sont principalement H^+ et les anions A^- et A_n^{z-} provenant respectivement de la dissociation des acides monomère et condensé. En appelant λ_i la conductivité ionique équivalente à dilution infinie et c_i la concentration de l'espèce ionique i, on aura en première approximation (4) :

$$\varkappa = 10^{-3} \Sigma \lambda_i \, . \, c_i$$

---

(1) Les solutions n'étant pas trop concentrées, nous pouvons considérer $[H_2O] = C^{te}$.

(2) En négligeant la concentration des ions OH^- par rapport à celle des autres ions, l'erreur introduite est de 1 % aux environs de pH = 5,5 ; or nos pH étant inférieurs à 5,5 l'erreur est encore moindre.

(3) Les résultats cryométriques (20-44-46) justifient assez une telle approximation, et on peut considérer les solutions aussi bien d'acide borique que d'acide germanique, comme ne renfermant pratiquement que des molécules monomères non dissociés.

(4) Nous admettons que les mobilités sont peu différentes des mobilités à dilution infinie.

Nous distinguons trois phases dans la dilution de l'acide.

a) Solutions concentrées.

La concentration provoque, d'après (2), une augmentation de la fraction condensée de l'acide. Nous pouvons supposer que la concentration en ions condensés est telle que la dissociation de l'acide monomère puisse être négligée. La conductivité de la solution est alors donnée par la relation :

$$\varkappa = 10^{-3} \, (\lambda_h . \, h + \lambda_n \cdot y) \qquad (8)$$

en appelant respectivement λ_h et λ_n la conductivité ionique des ions H^+ et A_n^{z-} à dilution infinie.

Comme d'après (6) on a h = zy, on pourra écrire :

$$\varkappa = 10^{-3} \, (z \, \lambda_h + \lambda_n) \, y = ay \qquad (9)$$

en posant : $a = 10^{-3} \, (z \, \lambda_h + \lambda_n) = C^{te}$.

La relation (5) peut d'autre part s'écrire :

$$y^{z+1} = \frac{K_n^* k_c}{z^z} \, c^n \qquad (10)$$

La conductivité équivalente s'exprime par :

$$\Lambda_v = \frac{\varkappa}{c} \times 10^3 \qquad (11)$$

En prenant les logarithmes des trois relations (9), (10) et (11), et en les combinant entre elles, on aboutit à une formule donnant la variation de la conductivité équivalente de l'acide en fonction de la dilution :

$$\log \Lambda_v = A + (1 - \frac{n}{z+1}) \log V \qquad (12)$$

avec $A = \log a + \frac{1}{z+1} \log \left(\frac{K_n^* k_c}{z^z} \right) + 3 = C^{te}$

Ainsi la mesure de la pente de la courbe $\log \Lambda_v = f(\log V)$ permet d'atteindre la relation suivante, entre le degré de condensation et la basicité de l'acide condensé :

$$P = \frac{\partial \log \Lambda_v}{\partial \log V} = 1 - \frac{n}{z+1} \qquad (13)$$

Calculons P dans les différentes hypothèses suivantes :

- Acide monobasique (z = 1), ou dibasique, de basicité moyenne $z_m (1 \leqslant z_m \leqslant 2)$: si la deuxième fonction acide est faible par rapport à la première, on aura z_m peu supérieur à 1 ; par contre si les deux fonctions sont à peu près du même ordre, z_m sera peu inférieur à 2.
- On prendra : n = 1, n = 2, etc. jusqu'à n = 6.

Tableau 1

Valeurs de la pente $P = 1 - \frac{n}{z+1}$ pour différentes valeurs de n et z

n	$P = 1 - \frac{n}{z+1}$		
	z = 1	z = 2	$1 < z_m < 2$
1	0,5	0,66	$0,5 < P < 0,66$
2	0	0,33	$0 < P < 0,33$
3	- 0,5	0	$-0,5 < P < 0$
4	- 1,0	- 0,33	$-1,0 < P < -0,33$
5	- 1,5	- 0,66	$-1,5 < P < -0,66$
6	- 2,0	- 1,00	$-2,0 < P < -1,00$

Les valeurs consignées dans le tableau 1 montrent que la pente P décroît avec n et croît avec z_m. On vérifie aisément que pour n = 1 et z = 1, - cas d'un acide monomère monobasique, - on a bien P = 0,5.

b) Solutions diluées.

En solution diluée, d'après (2), l'équilibre est déplacé vers la gauche et on peut considérer pratiquement que tout l'acide condensé s'est dégradé en acide monomère. La conductivité de la solution est due alors essentiellement aux produits de dissociation de ce dernier acide, et la variation de la conductivité est exprimée par la loi simple :

$$\frac{\partial \log \Lambda_v}{\partial \log V} = 0,5 \qquad (14)$$

c) Solutions de concentrations moyennes.

Pour des solutions de concentrations intermédiaires à celles envisagées dans les deux cas précédents, la dérivée $\frac{\partial \log \Lambda_v}{\partial \log V}$ variera progressivement entre les deux limites indiquées ci-dessus. Ceci se traduira expérimentalement par une courbe $\log \Lambda_v = f(\log V)$ dont la pente, variable, tendra vers $(1 - \frac{n}{z+1})$ pour des solutions de plus en plus concentrées, et 0,5 pour des solutions de plus en plus diluées.

3°) Variation du pH avec la dilution.

On distingue ici aussi trois étapes dans la dilution de l'acide.

a) Solutions concentrées.

Comme nous l'avons fait dans le cas de la conductivité, nous supposerons que la dissociation de l'acide monomère est négligeable par rapport à celle de l'acide condensé. On aura alors la relation approchée : $zy = h$. En combinant ceci avec (5), on tire :

$$h^{z+1} = z^z K_n^* k_c c^n \qquad (15)$$

d'où

$$pH = B + \frac{n}{z+1} \log V \qquad (16)$$

en posant : $B = -\frac{\log (z^z K_n^* k_c)}{z+1} = C^{te}$.

En représentant les valeurs des pH mesurés en fonction des log V aux différentes dilutions, on doit obtenir une droite de pente :

$$P' = \frac{n}{z+1} \qquad (17)$$

Nous avons porté dans le tableau 2, les valeurs de P' que nous avons calculées dans différentes hypothèses simples (les mêmes que celles mentionnées ci-dessus, au § 2. a). La pente P' croît avec n et décroît avec z. Nous vérifions aisément que si n = 1 et z = 1, - cas d'un acide faible, monomère et monobasique, - on a bien P' = 0,5

Tableau 2

Valeurs de la pente $P' = \frac{n}{z+1}$ pour différentes valeurs de n et z.

n	$P' = \frac{n}{z+1}$		
	z = 1	z = 2	$2 > z_m > 1$
1	0,5	0,33	$0,33 < P' < 0,5$
2	1,0	0,66	$0,66 < P' < 1,0$
3	1,5	1,0	$1,0 < P' < 1,5$
4	2,0	1,33	$1,33 < P' < 2,0$
5	2,5	1,66	$1,66 < P' < 2,5$
6	3,0	2,0	$2,0 < P' < 3,0$

b) Solutions diluées.

En solution suffisamment diluée, il n'y a pratiquement plus d'acide condensé, et la variation de pH est celle, normale, d'un acide faible, donnée dans le cas d'un acide monobasique par la relation :

$$\frac{\partial\, pH}{\partial \log V} = 0,5 \qquad (18)$$

c) Solutions de concentrations moyennes.

Pour des solutions de concentrations intermédiaires à celles envisagées dans les deux cas précédents, la dérivée $\frac{\partial\, pH}{\partial \log V}$ variera progressivement entre les deux limites données ci-dessus. Ceci se traduira expérimentalement par une courbe pH = f(log V) dont la pente tendra asymptotiquement vers le rapport $\frac{n}{z+1}$ d'une part, en solution concentrée, et vers la valeur 0,5 d'autre part, en solution diluée.

B - DETERMINATION DE LA NATURE DES ISOPOLYACIDES BORIQUE ET GERMANIQUE -

Nous sommes conduits, d'après les calculs précédents, à étudier la variation de la pente $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ ou $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ en fonction de log V, afin de déterminer la nature des isopolyacides borique ou germanique en solution aqueuse. Les diffé-

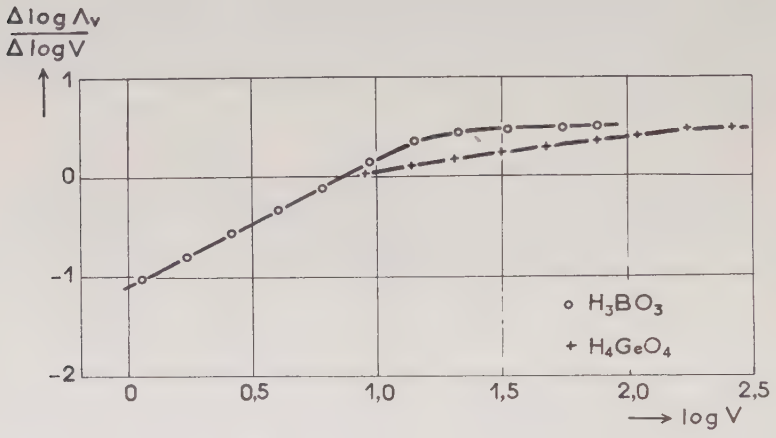


Figure 37 - Variations de $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ relatives aux acides borique et germanique à 25°C .

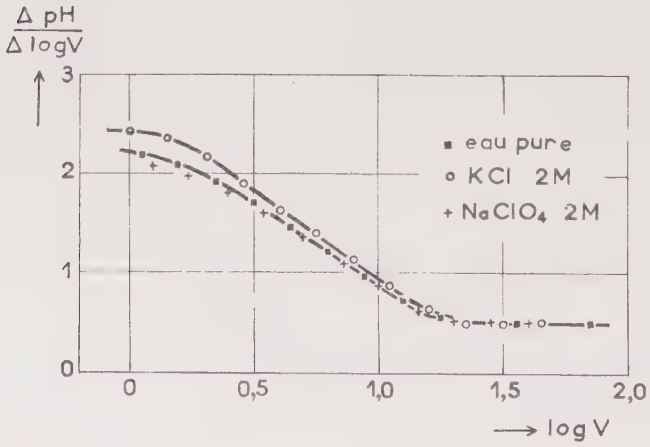


Figure 38 - Variations de $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ relatives à l'acide borique à 25°C.

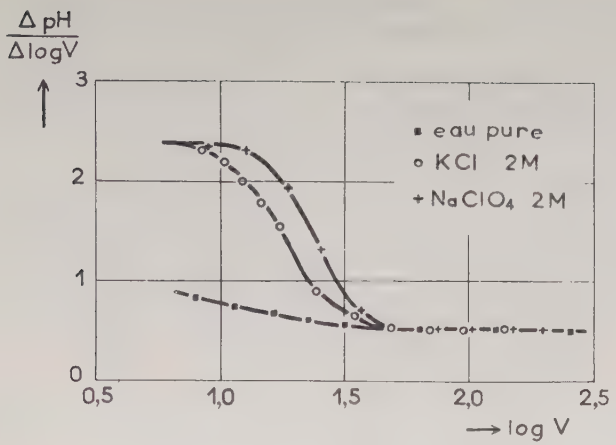


Figure 39 - Variations de $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ relatives à l'acide germanique à 25°C.

rentes fonctions $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V} = f(\log V)$ et $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V} = f(\log V)$ pour les deux acides sont représentées graphiquement sur les figures 37, 38 et 39.

On observe bien en général, en solutions diluées, les paliers $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V} = 0,5$ et $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V} = 0,5$, correspondant à la dilution normale d'un acide faible, monomère et monobasique. Par concentration, la variation des pentes $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ et $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ (1) révèle la formation d'acides condensés, mais on n'aboutit pas toujours aux paliers $P = 1 - \frac{n}{z+1}$ et $P' = \frac{n}{z+1}$ qui permettraient de calculer n en fonction de z. On se rend compte sans peine, pour une étude de ce genre, de la supériorité de la méthode électrométrique, surtout quand on opère à force ionique constante, sur celle conductimétrique. Dans les cas les plus favorables, où l'allure des courbes se prête à une extrapolation, nous trouvons pour les pentes limites $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ en solutions concentrées, les valeurs suivantes :

- Avec l'acide borique : $2,3 \leq \left(\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}\right)_{ext.} \leq 2,4$
- Avec l'acide germanique : $\left(\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}\right)_{ext.} \simeq 2,4$

En comparant ces dernières données avec les valeurs de P' du tableau 2, nous voyons que l'acide condensé, le plus simple, qui vérifierait le mieux nos résultats expérimentaux, serait, aussi bien dans le cas de l'acide borique que

---

(1) Ces pentes sont déterminées graphiquement à partir des courbes $\log \Lambda_v = f(\log V)$ et $pH = f(\log V)$, données précédemment dans les figures 10, 12, 13 et 15.

de l'acide germanique, un acide pentacondensé (n = 5), dibasique (z = 2), les deux fonctions acides étant de force assez nettement différente [1].

On peut donc dire en conclusion, que les solutions boriques et germaniques sont le siège d'équilibres de condensation-dégradation suivants :

$$5\ H_3BO_3 \rightleftharpoons H_3B_5O_9 + 6\ H_2O$$

$$5\ H_4GeO_4 \rightleftharpoons H_2Ge_5O_{11} + 9\ H_2O$$

Les acides pentaborique et pentagermanique sont susceptibles de se dissocier [2], en deux étapes successives, non simultanées, suivant les réactions :

$$\begin{cases} H_3B_5O_9 \rightleftharpoons H_2B_5O_9^- + H^+ \\ H_2B_5O_9^- \rightleftharpoons HB_5O_9^{2-} + H^+ \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_2Ge_5O_{11} \rightleftharpoons HGe_5O_{11}^- + H^+ \\ HGe_5O_{11}^- \rightleftharpoons Ge_5O_{11}^{2-} + H^+ \end{cases}$$

II - INTERPRETATION DES RESULTATS THERMOGRAVIMETRIQUES

A - ACIDE ORTHOBORIQUE -

L'étude de la déshydratation de H_3BO_3 à température linéairement croissante, met en évidence l'existence seulement de deux hydrates définis de B_2O_3 à l'état solide :

a) L'acide orthoborique, de structure feuilletée, chaque feuillet étant constitué d'un assemblage plan de molécules $B(OH)_3$, reliées entre elles par des liaisons hydrogène ou hydroxyde (cf. fig. 40 a) (18-66).

b) L'acide métaborique HBO_2-III, c'est-à-dire la variété orthorhombique, à structure feuilletée, chaque feuillet étant constitué d'un assemblage plan de molécules triboriques $H_3B_6O_9$ reliées entre elles par des liaisons hydrogène ou hydroxyde (26-62) (cf. fig. 40 b) [3].

Ces essais thermogravimétriques montrent l'impossibilité d'isoler l'acide pentaborique à l'état solide, alors qu'il semble s'en former en solutions aqueuses concentrées ; on obtient par contre, à l'état cristallisé, de l'acide métaborique HBO_2-III, constitué de groupements triboriques qui ne semblent pas exister en solution. Nous voyons ainsi qu'il n'y a rien de commun entre la condensation à l'état dissous et à l'état solide. En effet en solution, la stabilité d'une espèce moléculaire dépend surtout de l'entourage immédiat constitué pratiquement par

---

(1) Si l'acide condensé se comportait comme un acide monobasique, la pente $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ serait exactement égale à 2,5 ; on peut expliquer le fait qu'on observe des valeurs légèrement plus faibles (2,3 ou 2,4) en supposant que la basicité moyenne z_m est légèrement supérieure à 1, ce qui revient à admettre que l'acide condensé est dibasique, la deuxième fonction acide étant faible par rapport à la première, sans être toutefois négligeable.

(2) La présente étude ne permet pas de préciser les différentes constantes relatives à ces acides ; toutefois, compte tenu de l'augmentation considérable de la conductivité et de la baisse anormale du pH en solutions concentrées, on est obligé d'admettre que les acides condensés doivent être notablement plus forts que les acides monomères correspondants.

(3) Nous ne considérons pas dans ce travail les deux autres variétés allotropiques de HBO_2, obtenues seulement dans des conditions assez spéciales.

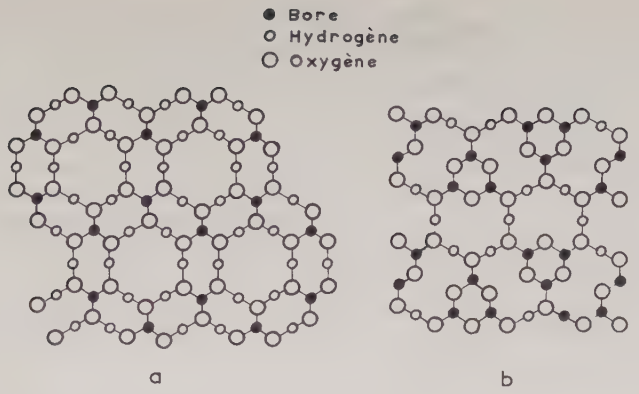


Figure 40 - Structure d'acides boriques
a : acide orthoborique H_3BO_3 - b : acide métaborique HBO_2-III

le solvant, alors que dans le solide, ce sont des considérations d'énergie réticulaire qui déterminent la configuration la plus stable.

L'étude de la déshydratation isotherme de H_3BO_3 révèle l'existence d'une discontinuité dans le mécanisme de ce phénomène. On distingue deux processus de déshydratation entièrement différents, suivant la teneur en eau de l'atmosphère réactionnelle :

a) En atmosphère humide, $p_{(H_2O)} \geqslant 4$ mm Hg, la réaction de déshydratation de H_3BO_3 s'effectue de la manière "normale", bien connue, suivant la réaction réversible, vérifiée par l'étude de la rehydratation :

$$H_3BO_3 \rightleftharpoons HBO_2 + H_2O$$

On passe réversiblement d'une espèce cristallisée définie à une autre espèce cristallisée, et le système est monovariant : à chaque température correspond une tension de dissociation, $P_{(H_2O)}$, bien définie, de H_3BO_3.

b) En atmosphère sèche, ou très peu humide, $p_{(H_2O)} < 4$ mm Hg, la déshydratation se fait d'une manière que nous avons qualifiée d'"anormale" : au lieu d'obtenir HBO_2 on obtient un produit mal défini, que nous avons appelé "Y", de composition statistique $B_2O_3 . x\ H_2O$ avec $x < 1$. On peut interpréter ce dernier phénomène en admettant une déshydratation directe de H_3BO_3 en B_2O_3 amorphe, par transformation des liaisons hydroxydes en ponts d'oxygène, suivant le shéma :

Dans cette dernière réaction, le produit final, amorphe, est mal défini, et il est difficile de parler alors de système monovariant : on conçoit que, dans un tel cas, la méthode tensiométrique, qui consiste à mesurer la tension de dissociation d'un hydrate en fonction de la température, puisse conduire à des résultats fantaisistes.

Ces recherches montrent le rôle primordial joué par les molécules d'eau contenues dans la phase gazeuse : leur présence, en entraînant en quelque sorte un relâchement de la rigidité réticulaire, diminuerait l'énergie d'activation né-

cessaire à la formation de la phase cristallisée HBO_2-III. Cette énergie s'annulerait pratiquement pour un seuil de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère : $p_{(H_2O)} = 4$ mm Hg.

B - OXYDE DE GERMANIUM HYDRATE -

On admettait en général, jusqu'à présent, que l'eau retenue par l'oxyde de germanium était une eau d'adsorption, l'idée de l'existence d'un hydrate défini de GeO_2, émise par Carpéni (7), étant écartée à la suite des résultats négatifs de la méthode tensiométrique (4) (1). Nos recherches, effectuées en particulier par thermogravimétrie, remettent le problème en question.

On observe bien dans certains échantillons de GeO_2. aq. , un premier départ d'eau, dû vraisemblablement à de l'eau d'adsorption, faiblement liée. Mais peut-on continuer à appeler eau d'adsorption une eau qui s'en va d'une manière irréversible, au-dessus de 200°C environ ? Nous pensons que cette dernière fraction, assez fortement retenue, doit jouer un rôle particulier dans la constitution du réseau, et on peut se demander si elle ne correspondrait pas à l'existence de formes condensées de l'acide germanique à l'état solide.

Notons que l'hydratation de l'oxyde de germanium précipité, semble dépendre étroitement de la nature de la solution à partir de laquelle il précipite. Les basses températures, la concentration, les faibles pH, l'absence d'agitation paraissent être autant de facteurs favorables à l'obtention d'oxydes hydratés. On sait d'autre part que la concentration augmente la condensation de l'acide germanique en solution. Nous sommes ainsi conduits à admettre qu'à la limite de la sursaturation de la solution, l'oxyde de germanium précipité serait d'autant plus hydraté que la solution serait plus riche en acide condensé, c'est-à-dire en acide pentagermanique. Pour conclure, nous dirons que, si nos données sont insuffisantes pour trancher d'une manière décisive la question de l'hydratation de GeO_2, elles permettent néanmoins de reprendre en considération l'hypothèse de Carpéni (7), sur la possibilité de l'existence de l'acide pentagermanique à l'état solide (2).

C - POLYBORATES POTASSIQUES -

Alors qu'en solution, le système borique s'interprète aisément (12-14) par l'existence d'un équilibre unique entre deux espèces seulement, - l'acide simple H_3BO_3 et le dérivé condensé $H_3B_5O_9$, - à l'état solide on met en évidence plusieurs configurations d'édifices boriques possibles. En nous limitant aux sels boriques condensés (c'est-à-dire de taux $\frac{K}{B} < 1$) du potassium, nous distinguons les trois types suivants :

- Le pentaborate monopotassique KB_5O_8. 4 H_2O, de taux $\frac{K}{B} = 0,2$.

- Le pentaborate dipotassique $K_2HB_5O_9$. 2 H_2O, de taux $\frac{K}{B} = 0,4$.

- Le tétraborate dipotassique $K_2B_4O_7$. 4 H_2O, de taux $\frac{K}{B} = 0,5$.

---

(1) L'étude précédente, réalisée avec H_3BO_3, laissait entrevoir des cas où la tension de dissociation d'un hydrate cesse d'être définie en fonction de la température. Il est donc permis de faire des réserves sur l'application trop systématique de la méthode tensiométrique à la recherche d'hydrates définis.

(2) Comme l'a fait remarquer Carpéni (7), si on calcule le pourcentage d'eau dans l'acide pentagermanique $H_2Ge_5O_{11}$, on trouve 3,4 % ; or c'est approximativement ce que nous observons, comme eau assez fortement liée, partant après 200°C, dans certains de nos échantillons les plus hydratés.

L'étude thermogravimétrique de ces différents polyborates apporte de nombreux renseignements sur le rôle joué par l'eau dans chacun d'eux.

1°) En ce qui concerne le tétraborate dipotassique tétrahydraté, on peut traduire les résultats expérimentaux en écrivant la formule de façon à faire apparaître la différence de comportement des diverses molécules d'eau :

$$[\,K_2B_4O_7.H_2O.H_2O\,]\;2\;H_2O$$

Sur les quatre molécules d'eau il y en a deux qui s'en vont plus facilement que les deux autres.

Les expériences de déshydratation montrent, qu'au-dessus de 111°C, le tétraborate se transforme réversiblement en dihydrate, apparemment d'une manière indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère réactionnelle. Cette transformation est aussi observée en solution, et conduit, si on opère à des températures supérieures à 111°C, à une cristallisation du borax potassique dihydraté $K_2B_4O_7.2\,H_2O$. On peut donc considérer cette température de 111°C comme une température de transformation dans le système :

$$K_2B_4O_7.4\,H_2O \rightleftharpoons K_2B_4O_7.2\,H_2O + 2\,H_2O$$

La valeur élevée de l'enthalpie molaire de déshydratation, $-\Delta H = 20\,700$ cal. mole^{-1}, - du borax potassique, $K_2B_4O_7.4\,H_2O$, s'interprète en admettant une énergie de liaison assez forte, entre l'eau et le sel, dans le réseau cristallin de ce dernier.

2°) Les différentes molécules d'eau d'hydratation du pentaborate monopotassique peuvent être explicitées à l'aide de la formule suivante :

$$[\,KB_5O_8\,]\;H_2O.3\;H_2O$$

Sur les quatre molécules d'eau, trois s'en vont ensemble, tandis que la quatrième semble plus solidement liée, sans que toutefois son départ entraîne la démolition du réseau. En effet, des essais de rehydratation, qui ne figurent pas dans ce travail, nous ont montré que le composé anhydre est susceptible de se rehydrater réversiblement pour redonner le tétrahydrate initial. Là aussi, la valeur élevée de l'enthalpie molaire de déshydratation, $-\Delta H = 26\,500$ cal. mole^{-1}, - montre que l'eau est assez fortement liée dans le réseau salin.

3°) Quant au pentaborate dipotassique, nos résultats thermogravimétriques nous conduisent à le représenter par la formule suivante :

$$[\,K_2HB_5O_9\,]\;H_2O.H_2O$$

On y distingue deux molécules d'eau d'hydratation réversibles dont le départ et le retour s'effectuent par étapes successives, d'une manière symétrique par rapport à la température. La diminution progressive de la densité au cours de la déshydratation s'interprète aisément en admettant que le départ des molécules d'eau entraîne la formation d'un réseau lacunaire, sans modification appréciable de la structure du réseau polyborique. Au-dessus de 360°C environ, ce dernier est démoli, par suite du départ de l'eau de constitution, suivant la réaction irréversible :

$$2\;K_2HB_5O_9 \longrightarrow K_4B_{10}O_{17} + H_2O$$

Il est intéressant de faire la comparaison entre les deux pentaborates : monopotassique d'une part, et dipotassique d'autre part. Le premier sel est suscep-

tible de se déshydrater entièrement d'une manière réversible ; les quatre molécules d'eau se comportent comme de l'eau de cristallisation. Quant au second, le pentaborate dipotassique, une fraction bien définie de l'eau fait partie intégrante de l'édifice polyborique même, et son élimination ne se fait pas sans démolition irréversible de la structure moléculaire.

Il est à souhaiter de voir cette étude approfondie au moyen de la méthode de diffraction des rayons X, pour une détermination plus précise de la configuration propre de chacun des sels envisagés.

D - POLYGERMANATES POTASSIQUES -

Les études électrométriques, thermogravimétriques et de spectres de rayons X sur les isopolygermanates potassiques permettent de distinguer deux types principaux : le pentagermanate $Ge_5O_{11}K_2$. aq., amorphe, et le sel cristallisé de formule probable $K_3H_3Ge_7O_{17}$. 3 H_2O (1). Entre ces deux espèces, donnant des courbes thermogravimétriques et des spectres de rayons X caractéristiques, on trouve toutes les nuances possibles.

Le pentagermanate potassique, caractérisé surtout par la constance de son taux ($\frac{K}{Ge} = 0,40$), est le seul polygermanate qui précipite à froid à partir de solutions de germanates potassiques de taux variable, compris entre 0 et 1. L'existence de ce composé est une présomption de plus sur la justesse de notre conception sur l'équilibre $H_2Ge_5O_{11} \longleftrightarrow H_4GeO_4$, envisagé en solution aqueuse. Toutefois, ce pentagermanate qui a précipité à l'état amorphe, c'est-à-dire tel qu'il se trouvait en solution, ne semble pas présenter la configuration la plus stable à l'état solide : avec le temps et surtout par élévation de température, il évolue ; l'assemblage des groupements pentagermaniques conduit, par réarrangement, à la formation d'une structure polygermanique cristallisée plus stable. Ce polygermanate cristallisé, de formule probable $K_3H_3Ge_7O_{17}$. 3 H_2O, présente un spectre de diffraction de rayons X bien défini, mais par suite de ses propriétés zéolithiques, l'analyse électrométrique conduit à des taux $\frac{K}{Ge}$ variables. Comme dans le cas du pentaborate dipotassique, on observe des courbes de déshydratation et de rehydratation présentant une symétrie bien marquée, qui laisse supposer une eau de nature zéolithique.

(1) Cette dernière formule, avec 2 H acides supplémentaires, a l'avantage sur celle, $K_3HGe_7O_{16}$. 4 H_2O, de Nowotny et Wittmann, d'expliquer l'obtention de sels de taux $\frac{K}{Ge} > \frac{4}{7} = 0,57$. On obtient en effet, dans certaines conditions d'hydrolyse, des polygermanates cristallisés de taux atteignant 0,65 et même plus.

RÉSUMÉ

Le présent travail a pour objet l'étude physico-chimique des acides et des sels potassiques isopolyboriques et isopolygermaniques, faite à l'aide des mesures conductimétriques, électrométriques et thermogravimétriques.

En ce qui concerne les solutions, nous nous sommes limités à l'étude des phénomènes de condensation-dégradation dans les solutions d'acides borique et germanique purs. Les mesures conductimétriques et les mesures de pH en présence ou en absence de sel neutre, font apparaître au cours de la dilution de ces derniers acides, des variations des constantes de dissociation, ainsi que des valeurs anormales des pentes $\frac{\Delta \log \Lambda_v}{\Delta \log V}$ et $\frac{\Delta pH}{\Delta \log V}$ qu'on ne peut expliquer que par la formation d'isopolyacides en solutions concentrées.

En nous servant de l'hypothèse de travail simple, qui consiste à admettre un équilibre unique de condensation-dégradation entre un acide monomère et un acide condensé bien déterminé, nous avons montré que les isopolyacides qui semblent traduire le mieux nos résultats expérimentaux sont l'acide pentaborique dibasique $H_3B_5O_9$ pour les solutions boriques, et l'acide pentagermanique dibasique $H_2Ge_5O_{11}$ pour les solutions germaniques, les deux fonctions acides étant dans les deux cas de force notablement différente.

La comparaison des phénomènes en solution et à l'état solide, ne présente pas un intérêt moindre : elle fait ressortir la différence essentielle entre les processus qui régissent la formation de composés dans les deux états. En solution, parmi les divers édifices condensés éventuels, soumis aux chocs browniens incessants, c'est la configuration énergétiquement la plus stable qui subsiste, alors qu'à l'état solide, c'est surtout l'énergie réticulaire du réseau cristallin qui favorise telle ou telle structure suivant la température et le taux de salification de l'acide.

L'étude thermogravimétrique de l'acide orthoborique H_3BO_3 nous révèle l'existence de deux processus différents dans la déshydratation de ce dernier, suivant que la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère réactionnelle est supérieure ou inférieure à une pression critique p_c = 4 mm Hg ; dans le premier cas on obtient l'acide métaborique cristallisé, HBO_2-III, dans le second cas, la déshydratation de H_3BO_3 tend vers B_2O_3 sans passer par le stade intermédiaire de HBO_2.

Dans le cas de l'oxyde de germanium son degré d'hydratation semble dépendre étroitement de la constitution de la solution de laquelle la précipitation a lieu. Sans avoir pu trancher définitivement le problème posé par l'existence de ces oxydes de germanium plus ou moins hydratés, nos essais thermogravimétriques permettent néanmoins de conclure que l'eau liée n'est ni d'adsorption, ni de cristallisation, mais peut-être de constitution.

En ce qui concerne les polyborates potassiques, nous pouvons traduire nos résultats expérimentaux en écrivant les formules de façon à faire apparaître la différence de comportement des diverses molécules d'eau.

- Borax ou tétraborate dipotassique : $[K_2B_4O_7.H_2O.H_2O]\ 2\ H_2O$
- Pentaborate monopotassique : $[KB_5O_8]\ H_2O.\ 3\ H_2O$
- Pentaborate dipotassique : $[K_2HB_5O_9]\ H_2O.H_2O$

Dans le cas du borax potassique, nous avons réussi à préparer un nouvel hydrate de ce sel à l'état cristallisé : le dihydrate $K_2B_4O_7.\ 2\ H_2O$, et nous avons mis en évidence une température de transformation dans le système réversible :

$$K_2B_4O_7.\ 4\ H_2O \longleftrightarrow K_2B_4O_7.\ 2\ H_2O$$

Quant au pentaborate dipotassique, sa cristallisation à partir de solutions aqueuses ne peut avoir lieu qu'au-dessus de 52 ± 2°C, température de transformation pour le système réversible :

$$K_2HB_5O_9.\ 2\ H_2O \longleftrightarrow K_2B_4O_7.\ 4\ H_2O + KB_5O_8.\ 4\ H_2O$$

A la différence des autres polyborates, le pentaborate dipotassique renferme une eau de constitution dont le départ, au-dessus de 360°C, entraîne la démolition complète de l'édifice moléculaire.

Nous avons confirmé l'existence d'un pentagermanate potassique $K_2Ge_5O_{11}.$ aq., amorphe, le seul polygermanate qui précipite à partir des solutions à la température ambiante. On montre, à l'aide des méthodes électrométriques, thermogravimétriques et de diffraction de rayons X, que ce sel évolue avec le temps et la température, en un produit cristallisé, zéolithique de formule probable $K_3H_3Ge_7O_{17}.\ 3\ H_2O.$

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. AUGER - C.R., 1925, 180, 1602.

(2) R. BATES - Electrometric pH determinations, 1954, p. 80.

(3) G. BRAUER et H. MULLER - Z. anorg. allg. chem., 1956, 287, 71.

(4) G. BRAUER et H. RENNER - Z. anorg. allg. chem., 1955, 278, 108.

(5) Z. BEZZI - Gazz. chim. Ital., 1935, 65, 766.

(6) G. CARPENI et TCHAKIRIAN - C.R., 1948, 226, 725.

(7) G. CARPENI - J. chim. phys., 1948, 45, 128.

(8) G. CARPENI - C.R., 1948, 226, 807.

(9) G. CARPENI - C.R., 1949, 228, 89.

(9 bis) G. CARPENI - C.R., 1953, 237, 1154.

(10) G. CARPENI - C.R., 1954, 239, 1500.

(11) G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1948, 629.

(12) G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1949, 344.

(13) G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1952, 1010.

(14) G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1955, 1327.

(15) G. CARPENI et J. HALADJIAN - Bull. soc. chim., 1956, 1682.

(16) G. CARPENI et J. HALADJIAN - Bull. soc. chim., 1956, 1689.

(17) G. CARPENI, Y. HAMANN, J. HALADJIAN et G. PERINET - Comm. au XVII^{e} Congrès international de chimie pure et appliquée, Munich, août 1959, travaux non encore publiés.

(18) J. COWLEY - Acta cryst., 1953, 6, 522.

(19) L. DENNIS et E. JOHNSON - J. Am. ch. soc., 1923, 45, 1380.

(20) Y. DOUCET et ROLLIN - C.R., 1948, 226, 1967.

(21) O. EDWARDS - J. Am. ch. soc., 1953, 75, 6151.

(22) D. EVEREST et J. SALMON - J. ch. soc. London, 1954, 2440.

(23) H. FLOOD - Z. Elektrochem., 1940, 46, 669.

(24) E. GASTINGER - Fortsh. chem. Forsch., 1955, 3, 623.

(25) GMELINS - Article Bore (n° 13), 1954, p. 142.

(26) GMELINS - Article Germanium (n° 45), 1958, p. 498.

(27) M. GUICHARD - Bull. soc. chim., 1925, 37, 62.

(28) C. GULEZIAN et J. MULLER - Am. chem. soc. J., 1932, 54, 3142.

(29) L. HACKSPILL et A. KIEFFER - Ann. chim., 1930, 14, 227.

(30) J. HALADJIAN et G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1956, 1679.

(31) J. HALADJIAN et G. CARPENI - Bull. soc. chim., 1956, 1686.

(32) INGRI, LAGERSTROM, FRYDMAN, SILLEN - Act. chem. Scand., 1957, 11, 1034.

(33) Inter. Critical Tables, vol. VI, p. 230, table 1.

(34) P. JAULMES et A. GONTARD - Bull. soc. chim., 1937, 4, 139.

(35) KAHLENBERG et SCHREINER - Z. physik. chem., 1896, 20, 547.

(36) A. KATCHALSKY, H. EISENGERG et S. LIFSON - J. Am. ch. soc., 1951, 73, 5889.

(37) M. KOLTHOFF - Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1926, 45, 501.

(38) KORTUM - BOCKRIS - Texbook of electrochemistry, 1951, (a : p. 182 ; b : p. 146).

(39) KRACEK, MOREY et MERWIN - Am. J. Science, 1938, A35, 143.

(40) J. LEFEBVRE - J. chim. phys., 1957, 54, 567.

(41) M. LOURIJSEN-TEYSSEDRE - Bull. soc. chim., 1955, 1111.

(42) MAKSIMENKO, KRYLOV et LIPINSKIJ - Zurnal prikladnoj chim., 1946, 19, 154.

(43) MANOV, DELOLLIS et ACREE - J. res. nat. bur. stand., 1944, 33, 287.

(44) H. MENZEL - Z. anorg. allg. chem., 1927, 164, 1.

(45) H. MENZEL - Z. anorg. allg. chem., 1927, 166, 63.

(46) H. MENZEL et H. SCHULZ - Z. anorg. allg. chem., 1943, 251, 167.

(47) J. MULLER et H. BLANK - J. Am. ch. soc., 1924, 48, 2358.

(48) H. NOWOTNY et A. WITTMANN - Monatsch. chem., 1953, 83, 701.

(49) H. NOWOTNY et A. WITTMANN - Monatsch. chem., 1954, 85, 558.

(50) H. NOWOTNY et A. WITTMANN - Monatsch. chem., 1956, 87, 654.

(51) W. PUGH - J. chem. soc., 1929, 1994.

(52) ROBINSON et STOCKES - Electrolyte solutions, 1955, p. 506.

(53) W. ROTH et R. SCHWARZ - Ber., 1926, 59, 338.

(54) H. SCHAFER et SIEVERTS - Z. anorg. chem., 1941, 246, 149.

(55) R. SCHWARZ - Ber., 1929, 62, 2478.

(56) R. SCHWARZ et E. HUF - Z. anorg. allg. chem., 1931, 203, 188.

(57) P. SOUCHAY - Bull. soc. chim., 1951, 932.

(58) P. SOUCHAY - Bull. soc. chim., 1953, 395.

(59) P. SOUCHAY et M. TEYSSEDRE - Bull. soc. chim., 1951, 18, 938.

(60) P. SOUCHAY et M. TEYSSEDRE - C.R., 1953, 236, 1965.
(61) STACKELBERG, QUATRAM et DRESSEL - Z. Elektrochem., 1937, 43, 14.
(62) H. TAZAKI - J. sci. Hiroshima univ., 1940, A10, 37 et 109.
(63) A. TCHAKIRIAN - Thèse, Paris, 1939, p. 22.
(64) A. TCHAKIRIAN et G. CARPENI - C.R., 1948, 226, 1094.
(65) J. THYGESEN - Z. anorg. allg. chem., 1938, 237, 101.
(66) W. ZACHARIASEN - Acta cryst., 1954, 7, 305.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Notations utilisées 5

INTRODUCTION 6

CHAPITRE I - PRODUITS ET TECHNIQUES -

I - Produits 9

II - Techniques

A - Conductimétrie 11
B - Electrométrie 14
C - Thermogravimétrie 19
D - Mesures de densités de poudres 21

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

I - Conductimétrie

A - Acide borique 22
B - Acide germanique 23

II - Electrométrie

A - Acide borique 25
B - Acide germanique 28

III - Thermogravimétrie et mesures de densités

A - Acide orthoborique 30
B - Oxyde de germanium hydraté 38
C - Polyborates potassiques
I - Tétraborate dipotassique 42
II - Pentaborate monopotassique 45
III - Pentaborate dipotassique 47

D - Polygermanates potassiques 50

CHAPITRE III - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS -

I - Equilibres de condensation-dégradation dans les solutions aqueuses boriques et germaniques

A - Exposé théorique 53
B - Détermination de la nature des isopolyacides borique et germanique 58

II - Interprétation des résultats thermogravimétriques

A - Acide orthoborique 60
B - Oxyde de germanium hydraté 62
C - Polyborates potassiques 62
D - Polygermanates potassiques 64

RESUME 65

BIBLIOGRAPHIE 67

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Depôt légal n°173 – 1960

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA CRYOMETRIE A LA DETERMINATION DES CONDENSATIONS EN SOLUTIONS AQUEUSES

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille,
Aix, le 15 Juillet 1960
J. BLACHE